

Camila Tonezer

O PROBLEMA DA MOBILIDADE EM SISTEMAS
ORGÂNICOS DESORDENADOS MODELADO POR
UMA EQUAÇÃO MESTRA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós- Graduação em
Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Fe-
deral do Paraná, como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

Curitiba

2007

Dedico este trabalho aos meus pais Olívrio e Florentina Cecília e
aos meus irmãos Renata, Marta e Mateus

RESUMO

Nesse trabalho estudamos o transporte de portadores de carga em materiais orgânicos desordenados. O transporte nesses materiais se dá por *hopping* ativado termicamente entre estados eletrônicos localizados. No nosso modelo, as energias desses estados são caracterizadas como variáveis estocásticas distribuídas Gaussianamente com média zero e variância σ . Tratamos dois tipos de sistemas, sendo o primeiro deles uma rede cúbica de sítios e o segundo um sistema com uma distribuição aleatória e uniforme de sítios em um volume V . Consideramos as taxas de transição de *Miller-Abrahams* para descrever o *hopping* entre os estados eletrônicos, sendo que essa taxa descreve a emissão/absorção de um único fônon. Usamos uma equação mestra para modelar o experimento de tempo de voo e determinar a mobilidade dos portadores de carga. Para o primeiro sistema comparamos uma distribuição energética correlacionada com uma distribuição energética descorrelacionada e investigamos a dependência da mobilidade com a variância energética, o raio de correlação, a temperatura e o campo elétrico. Para o segundo sistema, em que foi considerado apenas uma distribuição energética descorrelacionada, investigamos a dependência da mobilidade com a variância energética, a temperatura, o campo elétrico e o raio de *Bohr* efetivo dos estados localizados.

ABSTRACT

In this work we studied the charge carrier transport in disordered organic materials. Charge transport in these materials occurs by thermally activated hopping between localized electronic states. In our model the energies of these states are characterized as stochastic variables Gaussianly distributed with zero average and variance σ . We treated two types of systems, the first is a cubic lattice of sites and the second is a system with sites randomly and uniformly distributed in a volume V . We used the *Miller-Abrahams* rate to describe the hopping between electronic states, this rate describes single phonon emission/absorption. We used a master equation to model the time-of-flight experiment and to determine the charge carrier mobility. For the first system we compared a correlated energetic distribution with an uncorrelated distribution and investigated the mobility dependence with the energetic variance, correlation radius, temperature and electric field. For the second system, we considered only uncorrelated energetic distributions and we investigated the mobility dependence with the energetic variance, temperature, electric field and effective Bohr radius of the electronic states.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente:

Ao prof. Dr. José de Arruda Oliveira Freire, pela paciência, compreensão, ensinamentos e orientação;

Aos profs. Drs. Marlus Koehler, Miguel Abbate, Ivo Alexandre Hummelgen e Ronaldo Giro pelas contribuições dadas à dissertação;

Aos meus professores da pós-graduação;

Ao prof. Dr. Carlos Carvalho, pelo suporte computacional;

À CAPES, pelo financiamento da pesquisa;

Aos meus colegas da pós-graduação, pelo companheirismos;

Aos meus amigos, pela amizade incondicional;

À minha família, pela educação e valores passados e também, mesmo com a distância, pelo incentivo que sempre me deram;

À Deus, pela dádiva da vida.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Polímeros Conjugados	1
1.2	Transporte Eletrônico em Sistemas Desordenados	6
2	MODELO DA EQUAÇÃO MESTRA PARA O EXPERIMENTO DE TEMPO DE VÔO	10
2.1	O Experimento de Tempo de Vôo	10
2.2	Equação Mestra	16
2.2.1	Regra de Ouro de Fermi	17
2.2.2	Princípio do Balanço Detalhado	22
2.3	Equação Mestra para o Tempo de Vôo	23
3	ENERGIA CORRELACIONADA	28
4	REDE DESORDENADA	40
5	CONCLUSÃO	48
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51

INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros Conjugados

Nesta seção apresentaremos o que são polímeros conjugados e quais os principais aspectos que levaram a grandes avanços nas pesquisas deste tipo de material. As propriedades de transporte eletrônico em polímeros conjugados têm despertado grande interesse na área da eletrônica devido a similaridade dos polímeros conjugados com semicondutores inorgânicos no que diz respeito às propriedades óticas e eletrônicas. Os polímeros conjugados são superiores a seus similares inorgânicos devido à facilidade no processamento, à facilidade de alteração de suas propriedades físicas, à flexibilidade mecânica e ao baixo custo de produção. Tudo isso faz com que os polímeros sejam alvo de pesquisas para aplicações nas áreas tecnológicas, as quais têm se desenvolvido enormemente nas últimas décadas.

Os polímeros conjugados são moléculas orgânicas extensas, formadas pela seqüência repetitiva de um grupo molecular particular. A unidade básica desta seqüência é chamada de unidade constitucional repetitiva ou mero. O processo de transformação dos monômeros para formar o polímero, é chamado de polime-

rização. O número de unidades repetitivas da cadeia polimérica fornece o grau de polimerização, o qual está ligado diretamente às propriedades físicas do polímero. A molécula é usualmente chamada de polímero, se o grau de polimerização exceder 100 unidades, e é possível encontrarmos ocorrências naturais de polímeros contendo cerca da 10^9 meros [1]. Na figura 1.1 apresentamos alguns segmentos das estruturas moleculares de alguns polímeros conjugados típicos.

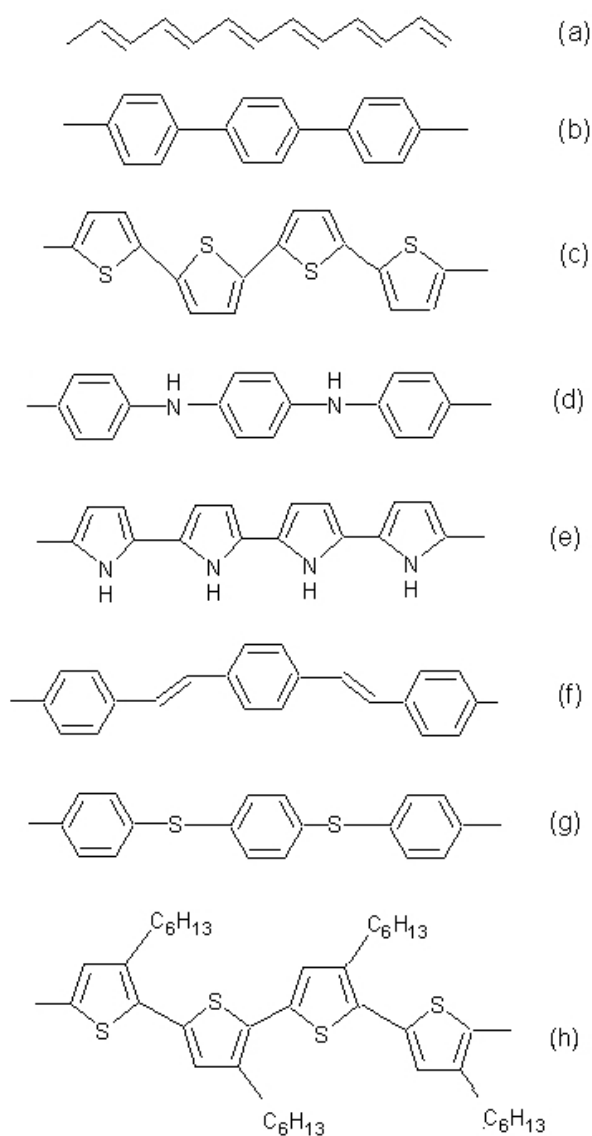


Fig. 1.1: Estrutura molecular de alguns polímeros, (a) poliacetileno, (b) poli(*p*-fenileno) (PPP), (c) politiofeno (PT), (d) polianilina (PANI), (e) polipirrol (PPy), (f) poli(*p*-fenileno vinileno) (PPV), (g) poli(sulfeto de *p*-fenileno) (PPS) (h) poli(3-hexiltiofeno) (P3HT).

Polímeros conjugados são macromoléculas com ligações simples (σ) e duplas (σ e π) alternadas ao longo da cadeia principal composta na maioria dos casos¹ por carbono [2]. A alternância nas ligações combinada à distorção de Peierls faz com que o *gap* de energia desses polímeros se encontre na faixa do espectro visível, tornando-os interessantes com relação a aplicações optoeletrônicas.

As ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio de um polímero conjugado por alternância de ligações simples e duplas são formadas de três orbitais do tipo sp^2 e um orbital do tipo p_z presentes em cada carbono. Os orbitais sp^2 derivam da hibridização entre um orbital s e dois orbitais p (p_x e p_y). A configuração final é dada por três orbitais sp^2 co-planares (no plano xy), formando um ângulo entre si de 120° , e um orbital perpendicular. As ligações carbono-carbono podem, então, se dar através da sobreposição entre os orbitais sp^2 (ligações σ) e pela sobreposição entre os orbitais p_z (ligações π) [3]. A formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono é ilustrada na figura 1.2.

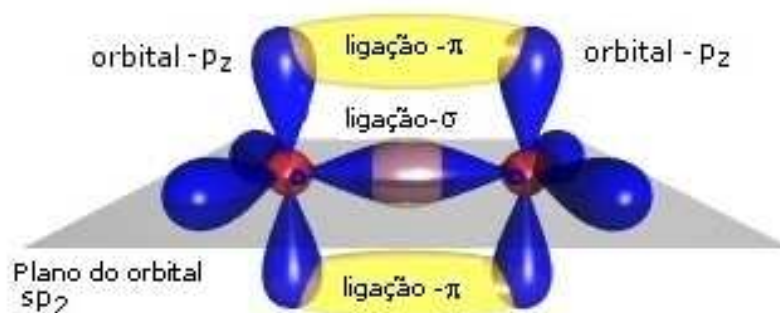


Fig. 1.2: Ilustração da formação de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Figura tirada da referência [3].

A sobreposição dos orbitais p_z e sp^2 , que formam a ligação dupla, produz uma separação dos níveis de energia, formando na molécula resultante quatro novos

¹Existem casos comuns de inserção de nitrogênio, enxofre, telúrio e silício na cadeia.

orbitais: σ (ligante), σ^* (anti-ligante), π (ligante) e π^* (anti-ligante).

Cada nível pode comportar dois elétrons com *spins* opostos. Assim a configuração mais estável é aquela na qual dois elétrons ocupam cada um dos orbitais menos energéticos, σ e π . Podemos ver na figura 1.3 que, a diferença entre os orbitais σ e σ^* é maior do que a diferença entre os orbitais π e π^* , indicando que as ligações π são mais fracas do que as ligações σ . A diferença energética entre os orbitais π e π^* para o carbono, normalmente se encontra na região visível do espectro eletromagnético, ou próximo desta. Como a diferença energética dos orbitais σ e σ^* é muito maior, as propriedades ópticas são essencialmente governadas pelos orbitais π e π^* .

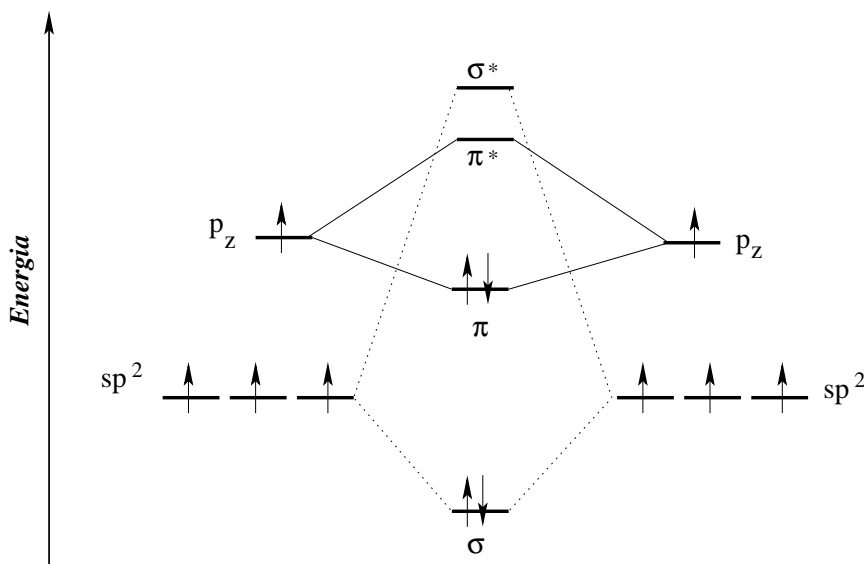


Fig. 1.3: Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre átomos de carbono. A diferença de energia entre os orbitais ligante e anti-ligante é menor em uma ligação π . As setas indicam a ocupação eletrônica nos respectivos orbitais.

Polímeros conjugados típicos como o poli(p-fenileno venileno) - (PPV²), possuem comprimento de conjugação curto, em torno de 6 a 7 meros, em filmes amorfo; o comprimento de conjugação é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo de um sistema. Em vez de bandas de energia, os polímeros no estado amorfo possuem um conjunto discreto de

²O PPV foi o primeiro polímero a ser utilizado na construção de LEDs.

níveis de energia, tornando-se mais apropriado falar em HOMOs³ e LUMOs⁴ de segmentos da cadeia polimérica, que correspondem a orbitais moleculares localizados, sendo que os orbitais HOMO e LUMO são separados por uma lacuna de energia conhecida como *gap*; esse *gap* pode variar tipicamente entre 1,5 a 3,5 eV. Na figura 1.4 ilustramos a distribuição dos orbitais HOMOs e LUMOs em um sistema desordenado.

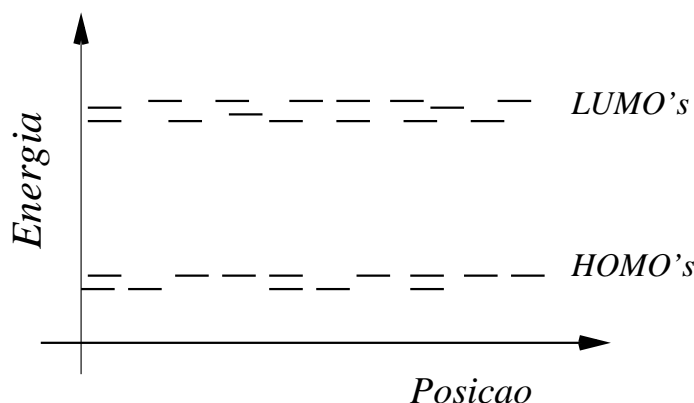


Fig. 1.4: Ilustração da distribuição dos orbitais LUMO's e HOMO's em um sistema desordenado.

Em 1977, o físico *A.J. Heeger* (Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara, EUA) e os químicos *A.G. MacDiarmid* (Universidade da Pensilvânia, na Filadélfia, EUA) e *H. Shirakawa* (Universidade de Tsukuba, Japão) criaram o primeiro “metal orgânico” ao produzirem uma condutividade metálica no poliacetileno $(CH)_n$ dopado com iodo [4]. Eles descobriram que este polímero podia ser dopado em ambas as formas, *p* ou *n*, tanto química quanto eletroquimicamente, sendo levado até seu estado metálico. Em 2000, estes pesquisadores foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química “pela descoberta e desenvolvimento de polímeros condutores”. A partir da década de 90, pesquisas com polímeros conjugados voltadas a aplicações optoeletrônicas tiveram início. Já foi demonstrada a possibilidade de exploração de polímeros conjugados como diodos emissores de luz (LEDs⁵) [5–8], transistores de

³*Highest Occupied Molecular Orbital*

⁴*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

⁵*Light Emitting Diodes*

efeito de campo (FETs ⁶) [9–11], fotodiodos/células solares [12–15] e lasers [16, 17], entre outros.

1.2 Transporte Eletrônico em Sistemas Desordenados

Nesta seção serão abordados alguns aspectos do transporte eletrônico em sistemas orgânicos desordenados. Em sistemas orgânicos desordenados, o transporte eletrônico é caracterizado pela localização dos estados eletrônicos e pela desordem dos níveis de energia desses estados. Essa desordem pode ter como causa: a distribuição de comprimentos de conjugação (no caso de polímeros conjugados), a interação entre moléculas e a interação dos elétrons com dipolos elétricos presentes no material. O resultado disso é que o processo de transporte dos portadores de carga em sistemas desordenados ocorre entre os estados localizados por um mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, conhecido como *hopping* ativado termicamente [18]. O elétron situado em um dado estado eletrônico localizado pode absorver ou emitir um fônon e saltar para outro estado eletrônico qualquer com uma energia diferente da energia do estado inicial.

A velocidade dos portadores de carga é um importante parâmetro na eficiência de dispositivos optoeletrônicos. As propriedades de transporte em materiais orgânicos são usualmente caracterizadas através da mobilidade dos portadores que depende do campo elétrico aplicado E , da temperatura T e de outros parâmetros como a desordem energética e morfológica [19]. O método mais utilizado para medir a mobilidade é o método do tempo de voo (TOF⁷, este método será descrito no capítulo 2). A mobilidade é definida através de:

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} \quad , \quad (1.1)$$

⁶*Field Effect Transistor*

⁷*Time-of-flight*

sendo $\langle v \rangle$ a velocidade média dos portadores de carga.

Um ponto que ainda não está bem explicado na literatura é a dependência da mobilidade com a exponencial da raiz do campo elétrico; essa dependência é conhecida como dependência de *Poole-Frenkel* (PF). Vários resultados experimentais mostram essa dependência de PF se estendendo por uma considerável faixa de campo elétrico [20–22]. Algumas sugestões foram apresentadas para melhorar os modelos que buscam explicar essa dependência, ver Refs. [23–26]. Outro ponto que ainda precisa ser melhor entendido é o decréscimo da mobilidade com o aumento do campo, a baixos campos. Esse comportamento já foi observado experimentalmente em semicondutores dopados [27–29] e em sistemas moleculares desordenados [30], porém modelos teóricos conhecidos não conseguem explicar satisfatoriamente esse fenômeno. Esses problemas serão melhor abordados nas discussões dos resultados do capítulo 3.

Um modelo simples utilizado para descrever a taxa de *hopping* entre os estados eletrônicos é o modelo de *Miller-Abrahams* [31]. Este modelo assume que o acoplamento da carga com as vibrações moleculares é fraco e, como consequência, o processo de ativação se dá pela emissão/absorção de um único fônon.

O estudo do transporte eletrônico em sistemas orgânicos desordenados teve um marco importante no trabalho realizado por *Bässler*, veja uma revisão na Ref. [32]. Neste trabalho, *Bässler* desenvolveu o chamado Modelo de Desordem Gaussiana (GDM⁸), que explica satisfatoriamente muitos aspectos da mobilidade observada em polímeros conjugados. No GDM, o transporte de cargas ocorre através de *hopping* entre estados localizados nos sítios de uma rede cúbica com energias distribuídas Gaussianamente e com taxas de *hopping* de *Miller-Abrahams*. O modelo de *Bässler* é basicamente o modelo tratado nessa dissertação, porém o método por nós utilizado para calcular a mobilidade não é baseado no método de Monte Carlo como o GDM original.

Apesar de explicar satisfatoriamente alguns aspectos, o GDM apresenta al-

⁸*Gaussian Desordered Model*

gumas falhas no que diz respeito ao comportamento da mobilidade a campos intermediários, pois a faixa em que a mobilidade apresenta a dependência de PF é muito estreita comparada com resultados experimentais. Como *Bässler* utiliza o método de Monte Carlo em seu estudo, esse método não permite considerar campos baixos o suficiente para observar o decaimento da mobilidade a baixos campos. Um ponto importante a ser destacado nesse trabalho é que nosso método de cálculo da mobilidade não está baseado no método de Monte Carlo e sim em uma inversão de uma matriz esparsa, dessa forma nosso método não encontra dificuldades para obter a mobilidade a baixos campos.

Na década de 70, devido ao grande interesse em semicondutores dopados, sólidos amorfos e sistemas orgânicos, foram realizados estudos de transporte por *hopping* com tratamento analítico utilizando duas teorias que tiveram grande importância na época, sendo elas a teoria da percolação e a aproximação do meio efetivo, ver as Refs. [18,33] e as referências lá citadas.

A teoria da percolação foi estudada formalmente pela primeira vez pelos matemáticos *Broadbend* e *Hammersley* [34] em 1957, quando introduziram o modelo de uma rede na propagação de um fluido em meios desordenados.

Somente no final da década de 60 e no início da década de 70, a teoria da percolação foi aplicada para o estudo da condução por *hopping* em sistemas desordenados. *Ziman* em 1968 [35], *Ambegaokar et al* [36] e *Shklovskii et al* [37] em 1971 e *Pollak* [38] em 1972, modelaram o transporte em sistemas desordenados utilizando a rede de resistores aleatória proposta por *Miller* e *Abrahams* [31].

A aproximação de meio efetivo (EMA ⁹) é um método analítico alternativo, também utilizado para descrever o transporte em sistemas desordenados; esta aproximação teve origem no trabalho de *Bruggeman* em 1935 [39]. Na década de 70 a EMA foi pela primeira vez aplicada a uma rede de resistores aleatória por *Kirkpatrick* [40,41]. Na EMA a rede de resistores aleatória é representada por uma rede homogênea e o valor da resistência homogênea é ajustada para reproduzir o

⁹*Effective Medium Approximation*

comportamento da rede aleatória.

Neste trabalho vamos apresentar, no capítulo 2, o modelo teórico estudado que irá descrever o modelo de uma equação mestra para o experimento de TOF. No capítulo 3, vamos mostrar a aplicação do modelo para uma rede cúbica simples. Analisando dois tipos de sistemas, um com desordem energética descorrelacionada e outro com desordem energética correlacionada, investigaremos a dependência da mobilidade com a variância energética, o raio de correlação, a temperatura e o campo elétrico. No capítulo 4, investigaremos o caso de uma distribuição aleatória e uniforme de sítios em um volume cúbico e uma distribuição energética descorrelacionada. Verificaremos qual a dependência da mobilidade com a variância energética, a temperatura, o campo elétrico e o raio de *Bohr* efetivo dos estados eletrônicos localizados. Uma conclusão geral sobre os resultados obtidos será apresentada no capítulo 5.

MODELO DA EQUAÇÃO MESTRA PARA O EXPERIMENTO DE TEMPO DE VÔO

2.1 O Experimento de Tempo de Vôo

Nesta seção vamos descrever o experimento de tempo de vôo (TOF) e distinguir entre transporte normal e transporte dispersivo. Veremos como, através do experimento de TOF, podemos extrair a mobilidade dos portadores de carga em materiais orgânicos e apresentaremos o modelo baseado na equação mestra utilizado para calcular a mobilidade.

O experimento de TOF [42–44] é uma técnica canônica utilizada para determinar a mobilidade dos portadores fotoexcitados em muitos materiais, como por exemplo em sistemas orgânicos [45–50] e em sistemas inorgânicos como o *Si* e o *Ge* amorfos [51–54].

A técnica utilizada no experimento de TOF é descrita a seguir.

Inicialmente é montado um aparato com dois eletrodos e com uma amostra de um material orgânico entre eles, sendo que, em geral, um dos eletrodos é transpa-

rente. O aparato está ilustrado na figura 2.1. Costuma-se atribuir a este conjunto o nome de sanduíche, sendo que é conectado um circuito aos eletrodos. Este sanduíche é submetido a um alto campo elétrico¹ produzido através de uma voltagem. Um pulso de luz (produzido por um laser) incide sobre uma das faces do eletrodo e, por consequência, os portadores de carga são criados na vizinhança desse eletrodo. Estes portadores de carga cruzam a amostra sob influência do campo elétrico e são coletados no eletrodo oposto. O coeficiente de absorção óptico do material deve ser grande o bastante para assegurar que toda a luz seja absorvida a uma distância do eletrodo iluminado muito menor que L (L é a espessura da amostra). Na literatura, o coeficiente de absorção - α - de materiais como o silício amorfo é de $9,09 \times 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ e um polímero típico como o poli(p-fenileno vinileno) - PPV é de $3,4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ para a frequência da luz na região visível do espectro eletromagnético. Esses valores de α são definidos para os comprimentos de onda de 458 nm e 550 nm respectivamente. Na literatura observa-se que o comprimento de absorção é inversamente dependente do quadrado do comprimento de onda utilizado [55,56].

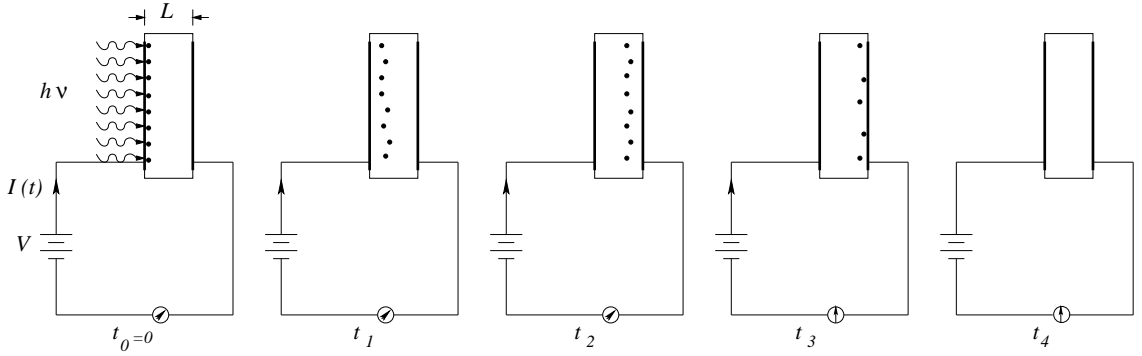


Fig. 2.1: Experimento de TOF, onde o pulso de laser incide sobre uma das faces do eletrodo. Os portadores de carga cruzam a amostra, induzindo uma corrente $I(t)$ no circuito externo. Os instantes de tempo t_0, \dots, t_4 são os mesmos das figuras 2.3 e 2.4. Figura baseada na referência [42].

Quando incidimos o pulso de laser no cátodo, o par elétron-buraco criado através da luz absorvida é rapidamente separado pelo campo elétrico. Os buracos

¹O campo não pode ser tão grande a ponto de permitir injeção de carga pelos eletrodos, pois isso produziria uma “corrente escura” que se sobreporia à fotocorrente que se quer medir.

são ligeiramente coletados pela face do cátodo, enquanto os elétrons atravessam a amostra e são absorvidos no ânodo, sendo que este fato ocorre quando o cátodo é transparente [42], veja ilustração na figura 2.2.

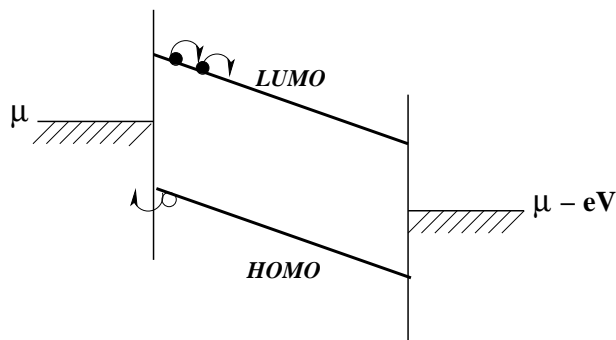


Fig. 2.2: Situação onde se mede o transporte de elétrons. Os elétrons são representados pelas bolinhas cheias e o buraco é representado pela bolinha vazia.

Quando o ânodo é transparente e a luz incide neste, ocorrerá um processo muito semelhante: os elétrons serão coletados no ânodo enquanto os buracos atravessarão a amostra para serem absorvidos pelo cátodo. Medidas de mobilidade de elétrons e buracos em sistemas orgânicos desordenados revelam que a mobilidade dos buracos é, em geral, superior a dos elétrons. Isso acontece pois os orbitais HOMO, por serem menos energéticos que os orbitais LUMO, são menos susceptíveis à desordem morfológica do material, isso faz com que a dispersão energética dos orbitais HOMO seja menor que a dos orbitais LUMO e tem como consequência uma maior mobilidade para os buracos. Contribui para isso também o fato de moléculas de oxigênio e de água, ao interagirem com o polímero, criarem armadilhas para elétrons mais efetivas que armadilhas para buracos.

Os potenciais químicos dos eletrodos devem se situar no *gap* de energia e deve haver uma barreira apreciável para o cátodo injetar elétrons e para o ânodo injetar buracos, de modo que, no caso ideal, o cátodo não injeta elétrons e não oferece barreira para absorver buracos, da mesma forma que o ânodo não injeta buracos e absorve os elétrons sem dificuldade.

Com o movimento dos portadores de carga surge uma corrente que é medida no circuito externo. Essa corrente se manifesta no interior do material como

uma corrente física (os portadores se movendo) e uma corrente de deslocamento. A corrente de deslocamento é devida à variação temporal do campo no interior da amostra. Supomos que o campo e a densidade de corrente não variam na direção perpendicular, ou seja, $\vec{E} = E(x, t)\hat{i}$ e $\vec{j} = j(x, t)\hat{i}$. Deste modo, temos as seguintes contribuições para a corrente:

$$I(t) = A \left[j(x, t) + \frac{1}{4\pi} \frac{\partial D}{\partial t} \right] , \quad (2.1)$$

sendo A a seção reta da amostra. O primeiro termo entre colchetes da expressão acima é referente a corrente física, ou seja, a corrente de condução. Como podemos observar na equação (2.1), essa corrente de condução tem dependência com a posição x e o tempo t , porém a corrente $I(t)$ depende apenas do tempo; isso acontece porque a dependência com x da corrente de condução é exatamente cancelada pela dependência com x da corrente de deslocamento total, em parte devida aos eletrodos e em parte devida às cargas no interior da amostra.

Integrando a equação (2.1) ao longo da espessura L da amostra, obtemos:

$$I(t)L = A \left[\int_0^L j(x, t)dx + \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L E(x, t)dx \right] , \quad (2.2)$$

onde ϵ é a constante dielétrica e $E(x, t)$ o campo elétrico total no interior do material. Da segunda integral apresentada ao lado direito da expressão (2.2) obtém-se a diferença de potencial suposta constante. Desta forma, a corrente de deslocamento não contribui para a fotocorrente $I(t)$ e, assim, a relação entre $I(t)$ e a densidade de corrente dentro do material é

$$I(t) = \frac{A}{L} \int_0^L j(x, t)dx , \quad (2.3)$$

ou seja, o sinal $I(t)$ é medido enquanto houver portadores movendo-se no interior da amostra.

Em um sistema ordenado, os portadores de carga se movem como um pacote bem definido, como mostrado na figura 2.3(a) e isso produz o sinal $I(t)$ mostrado na figura 2.4(a). Os tempos t_1, \dots, t_4 nestas duas figuras correspondem aos mesmos instantes de tempo e estão também mostrados na figura 2.1.

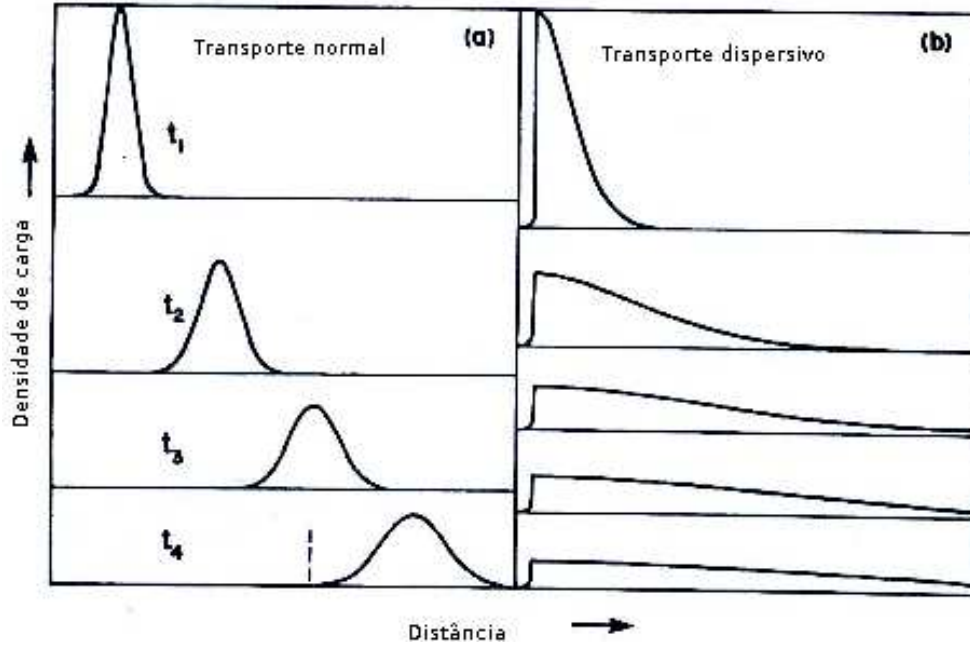


Fig. 2.3: Evolução com o tempo da densidade dos portadores de carga, perfil do pulso de carga injetado no transporte normal e dispersivo. O tracejado na figura (a) corresponde a posição do eletrodo coletor. Figura tirada da referência [42].

Como mostrado nas figuras 2.3 e 2.4, nos instantes t_1 e t_2 , enquanto os portadores ainda estão no interior da amostra, o sinal $I(t)$ apresenta um *plateau* bem definido.

No momento em que os portadores atingem o eletrodo oposto esta corrente começa a diminuir, isso define o tempo de trânsito ($t_{tr\grave{a}nsito}$), tempo de chegada do centro do pacote dos portadores. Durante o movimento do pacote, a difusão se sobrepõe ao deslocamento induzido pelo campo elétrico e o pacote de portadores progressivamente se alarga em torno de sua posição média durante seu movimento. No sinal $I(t)$, a extensão da região de corrente constante é proporcional ao tempo de trânsito, enquanto a “região de transição” é proporcional a largura do pacote em $t = t_{tr\grave{a}nsito}$, que por sua vez é proporcional a $\sqrt{t_{tr\grave{a}nsito}}$ [44].

Em contrapartida ao transporte normal, em que é bem definido o tempo de trânsito, tem-se o transporte dispersivo apresentado nas figuras 2.3(b) e 2.4(b). Este tipo de transporte é observado em sistemas desordenados. Nestes sistemas, a corrente

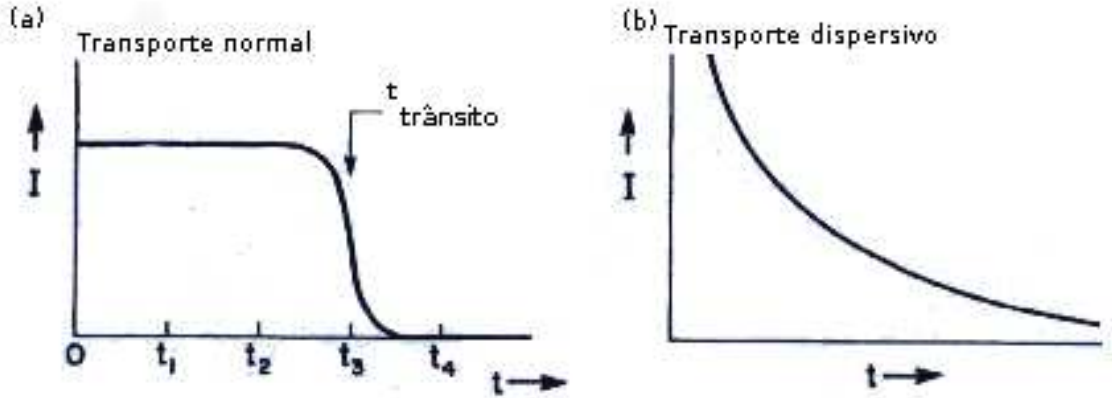


Fig. 2.4: (a) Transporte normal - Traço típico de corrente medida em materiais onde a mobilidade é bem definida. (b) Transporte dispersivo - Tempo de trânsito difícil de ser determinado - Figura tirada da referência [42].

diminui continuamente e não se observa o *plateau* característico do transporte normal. Não há como identificar facilmente na curva $I(t)$ o ponto identificado como o tempo de trânsito [43, 57]. Na figura 2.3(b), o deslocamento do pacote é controlado pela ampla dispersão não Gaussiana, a posição média do pacote é uma função sublinear do tempo e dá origem ao traço da corrente mostrado na figura 2.4(b).

A mobilidade dos portadores de carga em materiais orgânicos é um fator determinante no desempenho dos dispositivos orgânicos. Como $\mu = \langle v \rangle / E$, no experimento de TOF a mobilidade elétrica é dada por

$$\mu = \frac{L}{t_{\text{trânsito}} E}, \quad (2.4)$$

onde L é a espessura da amostra e E é o campo elétrico aplicado.

Na obtenção da mobilidade, a grande maioria dos dados experimentais são obtidos através do método do experimento de TOF [45–50].

2.2 Equação Mestra

Nesta seção vamos explicar o que é a equação mestra e como a Regra de Ouro de Fermi permite determinar as taxas de transição no caso de sistemas de elétrons acoplados a vibrações.

A equação mestra² trata da evolução temporal da probabilidade de uma variável estocástica assumir qualquer um dos seus valores possíveis. A forma da equação mestra, no caso de uma variável estocástica contínua y é:

$$\frac{\partial P(y, t)}{\partial t} = \int \{W(y, y')P(y', t) - W(y', y)P(y, t)\} dy' . \quad (2.5)$$

Esta equação nos dá a evolução temporal em tempo contínuo da densidade de probabilidade $P(y, t)$ da variável estocástica y e $W(y, y')$ é a taxa de transição do valor y' para o valor y da variável estocástica.

Se a variável estocástica forma um grupo discreto de estados com índice n , então a equação (2.5) se reduz para:

$$\frac{dp_n(t)}{dt} = \sum_{n'} \{W_{nn'}p_{n'}(t) - W_{n'n}p_n(t)\} . \quad (2.6)$$

Da expressão (2.6) temos que p_n é a probabilidade do sistema se encontrar no estado n e $W_{nn'}$ é a taxa de transição para que o sistema saia do estado n' e vá para o estado n [58] . Em outras palavras, o primeiro termo da equação é o ganho da probabilidade do estado n devido à transição dos outros estados n' , e o segundo termo é a perda de probabilidade devido a transição de n para outros estados. É importante salientar que a taxa de transição deve ser positiva ou nula para o caso do estado n ser diferente do estado n' .

Para ilustrar o uso da equação mestra, consideramos o caso do passeio aleatório, em tempo contínuo, de uma partícula que se move ao longo de uma linha reta, veja ilustração na figura 2.5.

²O nome “equação mestra” foi utilizado pela primeira vez no artigo de A. Nordsieck, W.E. Lamb e G.E. Uhlenbeck. “On the theory of cosmic-ray showers I the furry model and the fluctuation problem.” *Physica* **7**, 344 (1940).

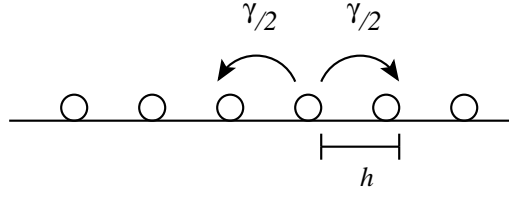


Fig. 2.5: Passeio aleatório em tempo contínuo.

A cada intervalo de tempo Δt , a partícula salta uma distância h para a direita ou para a esquerda com probabilidade $\gamma\Delta t/2$, conforme mostrado na figura 2.5. As possíveis posições da partícula são dadas por $x = nh$ onde $n = 0, 1, 2, \dots, N - 1$. As taxas de transição do estado n para a direita e para a esquerda são dados por

$$W_{n,n+1} = W_{n,n-1} = \frac{\gamma}{2}, \quad (2.7)$$

e as demais taxas de transição são nulas. A equação para a probabilidade de encontrar a partícula na posição $x = n$ é:

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = \frac{\gamma}{2}P_{n+1}(t) + \frac{\gamma}{2}P_{n-1}(t) - \gamma P_n(t), \quad (2.8)$$

onde no lado direito da equação, os 2 primeiros termos indicam as transições dos sítios vizinhos para n e o último indica a transição de n para os sítios vizinhos.

2.2.1 Regra de Ouro de Fermi

Nessa subseção explicaremos como as taxas de transição eletrônica na equação mestra, que são normalmente calculadas de modelos microscópicos para a dinâmica eletrônica, podem ser obtidas a partir da Regra de Ouro de Fermi.

Considerando a análise de um sistema unidimensional, o processo com que um elétron muda do estado $|\Psi_i\rangle$ para um estado $|\Psi_f\rangle$ é intermediado pelas vibrações térmicas das moléculas no material. A transição eletrônica não é meramente do estado eletrônico, mas também do estado vibracional dos íons que constituem as moléculas.

Consideremos inicialmente um conjunto de potenciais gerados por íons de

diferentes massas situadas em posições X_i em que N é o número de íons

$$V(x) = \sum_{i=1}^N v_i(x - X_i) , \quad (2.9)$$

onde $v_i(x - X_i)$ é o potencial gerado pelo íon localizado na posição X_i .

A forma do potencial iônico depende do íon; a posição do íon oscila em torno das posições de equilíbrio $\{X_{i0}\}$ e temos um conjunto de N modos normais de vibração, cada um com frequência w_k , massa efetiva M_k e coordenada q_k .

O Hamiltoniano do modelo microscópico do sistema se escreve

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_{i=1}^N v_i(x - X_i) + \sum_{k=1}^N \frac{p_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2} M_k w_k^2 q_k^2 , \quad (2.10)$$

em que o índice k corresponde aos modos normais de vibração (no caso de um sistema desordenado, esses modos normais podem ser localizados) e i corresponde aos íons. Se os íons não se afastarem muito além das posições de equilíbrio podemos aproximar ($U_i = X_i - X_{i0}$)

$$v_i(x - X_i) \approx v_i(x - X_{i0}) - v_i'(x - X_{i0})U_i + \mathcal{O}(U^2) , \quad (2.11)$$

obtemos então:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \sum_i^N v_i(x - X_{i0}) - \sum_i^N v_i'(x - X_{i0})U_i + \sum_k^N \frac{p_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2} M_k w_k^2 q_k^2 , \quad (2.12)$$

onde temos que x é a posição do elétron, U_i corresponde ao deslocamento dos íons das suas posições de equilíbrio e as coordenadas q_k são combinações lineares de U_i .

Identificamos cada um dos termos como sendo:

$$\frac{p^2}{2m} + \sum_i^N v_i(x - X_{i0}) = H_e \rightarrow \text{Hamiltoniano do elétron}, \quad (2.13)$$

$$- \sum_i^N v_i'(x - X_{i0})U_i = H_{e-vib} \rightarrow \text{Hamiltoniano de interação elétron-vibração}, \quad (2.14)$$

$$\sum_k^N \frac{p_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2} M_k w_k^2 q_k^2 = H_{vib} \rightarrow \text{Hamiltoniano vibracional}. \quad (2.15)$$

Podemos escrever o Hamiltoniano do problema completo de uma maneira mais compacta, onde $H_0 = H_e + H_{vib}$ e $V = H_{e-vib}$, tendo então:

$$H = H_0 + V . \quad (2.16)$$

Analizamos agora cada um dos termos que compõe o Hamiltoniano completo do sistema.

O Hamiltoniano do elétron possui autoestados que dependem da forma específica dos potenciais, no caso de sistemas desordenados os estados eletrônicos são localizados:

$$H_e |\psi_k\rangle = \epsilon_k |\psi_k\rangle . \quad (2.17)$$

O Hamiltoniano vibracional pode ser convenientemente escrito usando os operadores de criação e destruição, onde utilizamos a seguinte relação entre a coordenada q_k e os operadores de criação (a_k^\dagger) e de destruição (a_k); $q_k = \sqrt{\frac{\hbar}{2M_k w_k}}(a_k + a_k^\dagger) = \lambda_k(a_k + a_k^\dagger)$:

$$\frac{p_k^2}{2M_k} + \frac{1}{2}M_k w_k^2 q_k^2 = \hbar w_k (a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2}) , \quad (2.18)$$

sendo que a_k^\dagger cria um quantum de vibração na oscilação do k -ésimo modo normal.

O Hamiltoniano de interação elétron-vibração pode ser reescrito utilizando a coordenada dos modos normais. Esta coordenada é originada de um conjunto de osciladores acoplados $U_i = \sum_k c_{ik} q_k$, onde os coeficientes c_{ik} mostram que, quando o i -ésimo sítio está oscilando, vários modos normais estão excitados. Assim temos:

$$H_{e-vib} = - \sum_{ik} v_i'(x - X_{i0}) c_{ik} \lambda_k (a_k + a_k^\dagger) . \quad (2.19)$$

Usando $A_k(x) = - \sum_{i=1}^N v_i'(x - X_{i0}) c_{ik} \lambda_k$ temos

$$H_{e-vib} = \sum_k A_k(x) (a_k + a_k^\dagger) , \quad (2.20)$$

em que $A_k(x)$ é uma função da posição do elétron, essa atua nas funções eletrônicas e $(a_k + a_k^\dagger)$ atua nos estados vibracionais.

Se inicialmente o sistema se encontra no estado $|\psi_i; \vec{n}\rangle$, onde $\vec{n} = n_1, n_2, \dots, n_N$, tal que

$$\begin{cases} H_e |\psi_i\rangle = \epsilon_i |\psi_i\rangle; \\ H_{vib} |\vec{n}\rangle = [\sum_k (n_k + \frac{1}{2}) \hbar w_k] |\vec{n}\rangle, \end{cases} \quad (2.21)$$

sendo que n_k representa o número de quanta no modo k no estado inicial e $\sum_k (n_k + \frac{1}{2}) \hbar w_k = E_{\vec{n}}$, deste modo obtemos para o estado inicial,

$$H_0 |\psi_i; \vec{n}\rangle = [\epsilon_i + E_{\vec{n}}] |\psi_i; \vec{n}\rangle, \quad (2.22)$$

de modo que, se não houvesse o acoplamento entre o movimento eletrônico e as vibrações iônicas, o estado $|\psi_i; \vec{n}\rangle$ seria estacionário e não haveria transições.

A Regra de Ouro de Fermi permite-nos obter a taxa de decaimento de um autoestado de $H_e + H_{vib}$ para um estado onde o elétron esteja no estado $|\psi_f\rangle$ devido ao operador de interação H_{e-vib} . Essa taxa de decaimento é:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{n}'} |\langle \psi_f; \vec{n}' | H_{e-vib} | \psi_i; \vec{n} \rangle|^2 \delta(\epsilon_f + E_{\vec{n}'}^{vib} - \epsilon_i - E_{\vec{n}}^{vib}), \quad (2.23)$$

que unida à equação (2.20), produz:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{n}'} \left| \sum_k \langle \psi_f | A_k(x) | \psi_i \rangle \langle \vec{n}' | (a_k + a_k^\dagger) | \vec{n} \rangle \right|^2 \delta(\epsilon_f + E_{\vec{n}'}^{vib} - \epsilon_i - E_{\vec{n}}^{vib}), \quad (2.24)$$

sendo que da soma em \vec{n}' apenas contribuem os estados que diferem de \vec{n} em apenas um fônon, para mais ou para menos. Assim obtemos:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle \psi_f | A_k(x) | \psi_i \rangle|^2 \begin{cases} |\langle n_k + 1 | a_k^\dagger | n_k \rangle|^2 \delta(\epsilon_f + \hbar w_k - \epsilon_i); \\ |\langle n_k - 1 | a_k | n_k \rangle|^2 \delta(\epsilon_f - \hbar w_k - \epsilon_i). \end{cases} \quad (2.25)$$

No primeiro caso o estado final tem um fônon a mais, o que denota que ocorreu a emissão de um fônon e, no segundo caso, o estado final tem um fônon a menos, ou seja, ocorreu a absorção de um fônon.

Usando a seguinte relação:

$$\begin{cases} a |n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle; \\ a^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle; \end{cases} \quad (2.26)$$

para a expressão (2.25), obtemos:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle \psi_f | A_k(x) | \psi_i \rangle|^2 \begin{cases} (n_k + 1) \delta(\epsilon_f + \hbar\omega_k - \epsilon_i) & \rightarrow \text{emissão;} \\ (n_k) \delta(\epsilon_f - \hbar\omega_k - \epsilon_i) & \rightarrow \text{absorção,} \end{cases} \quad (2.27)$$

na soma em k entram apenas os modos tais que $\hbar\omega_k = |\epsilon_f - \epsilon_i|$ e n_k representa o número de quanta no modo k no estado inicial.

Como o estado vibracional inicial é algo inacessível, o que podemos fazer, então, é supor que todas as vibrações estão em equilíbrio térmico e realizar a soma sobre todos os possíveis estados iniciais de vibração, incluindo a probabilidade de, em equilíbrio térmico, o dado estado vibracional estar ocupado. Isso equivale a usar $\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/kT} - 1}$, no lugar de n_k em (2.27), e dessa forma obtemos:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_k |\langle \psi_f | A_k(x) | \psi_i \rangle|^2 \begin{cases} [\langle n_k \rangle + 1] \delta(\epsilon_f + \hbar\omega_k - \epsilon_i); \\ \langle n_k \rangle \delta(\epsilon_f - \hbar\omega_k - \epsilon_i). \end{cases} \quad (2.28)$$

O que ainda podemos fazer é admitir que o elemento de matriz só depende da energia do modo k . A partir daí, podemos então passar de uma soma sobre k (\sum_k) para uma integral sobre as energias $\hbar\omega_k$ [$\int d(\hbar\omega_k) g(\hbar\omega_k)$], onde $g(\hbar\omega_k)$ é a densidade dos modos normais que possuem energia entre $\hbar\omega_k$ e $\hbar\omega_k + d(\hbar\omega_k)$. Como a função delta nos obriga a ter $\hbar\omega_k = |\epsilon_i - \epsilon_f| = \Delta$, temos como expressão para a taxa de transição eletrônica:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | A_\Delta(x) | \psi_i \rangle|^2 g(\Delta) \begin{cases} n(\Delta) + 1, & \text{se } \epsilon_f < \epsilon_i; \\ n(\Delta), & \text{se } \epsilon_f > \epsilon_i, \end{cases} \quad (2.29)$$

onde $n(\Delta) = \frac{1}{e^{\Delta/kT} - 1}$.

Podemos observar que o elemento de matriz inibe as transições entre os estados eletrônicos muito distantes espacialmente e que o fator de Planck [$n(\Delta)$] inibe as transições onde a diferença de energia entre o estado final e o estado inicial é muito maior que kT .

A taxa de transição da expressão (2.29) descreve um processo envolvendo um único fônon. No primeiro caso, $\epsilon_f < \epsilon_i$; temos a emissão de um fônon, no segundo caso, $\epsilon_f > \epsilon_i$, temos a absorção de um fônon. Como a taxa de transição foi obtida

da teoria de perturbação em primeira ordem na interação elétron-vibração, essa taxa deve ser usada em situações onde o acoplamento é fraco.

2.2.2 Princípio do Balanço Detalhado

Dados dois estados eletrônicos A e B , com $\epsilon_B > \epsilon_A$:

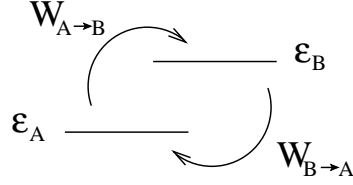


Fig. 2.6: Representação da transição entre dois estados, A e B , com $\epsilon_B > \epsilon_A$.

Da expressão (2.29), chamando:

$$\frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | A_\Delta(x) | \psi_i \rangle|^2 g(\Delta) = C, \quad (2.30)$$

temos:

$$W_{A \rightarrow B} = C n(\Delta) = C \frac{1}{\{e^{(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT} - 1\}}, \quad (2.31)$$

$$W_{B \rightarrow A} = C [n(\Delta) + 1] = C \frac{(e^{(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT})}{(e^{(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT} - 1)}, \quad (2.32)$$

logo a relação existente entre as taxas dos dois processos é:

$$W_{B \rightarrow A} = W_{A \rightarrow B} e^{(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT}, \quad (2.33)$$

ou seja, as taxas não são independentes, mas obedecem o princípio do balanço detalhado. A equação do balanço detalhado garante que na situação de equilíbrio não há fluxo líquido de partículas entre os estados. No caso da estatística de Boltzmann, usada nesse trabalho, esse fluxo líquido se escreve $P_A^{\text{eq}} W_{A \rightarrow B} - P_B^{\text{eq}} W_{B \rightarrow A}$ e o balanço detalhado garante que o fluxo é nulo quando $P_A^{\text{eq}} = e^{-(\epsilon_A - \mu)/kT}$. No caso da estatística de Fermi-Dirac, esse fluxo líquido se escreve $P_A^{\text{eq}}(1 - P_B^{\text{eq}}) W_{A \rightarrow B} - P_B^{\text{eq}}(1 - P_A^{\text{eq}}) W_{B \rightarrow A}$ e o balanço detalhado garante que o fluxo é nulo quando $P_A^{\text{eq}} = [e^{(\epsilon_A - \mu)/kT} + 1]^{-1}$.

Essa taxa de transição é característica de processos que envolvem um fônon (consequência de supor que o acoplamento elétron-vibração é pequeno) e recebe o nome de taxa de *Miller-Abrahams*. Quando supomos que $|\epsilon_B - \epsilon_A| \gg kT$, podemos aproximar:

$$W_{A \rightarrow B} = C e^{-(\epsilon_B - \epsilon_A)/kT}, \quad (2.34)$$

$$W_{B \rightarrow A} = C, \quad (2.35)$$

o processo que absorve energia térmica tem um fator de Arrhenius, enquanto o processo que emite energia térmica é constante [31]. Essa forma de taxa é encontrada com frequência na literatura de transporte em polímeros.

2.3 Equação Mestra para o Tempo de Vôo

Nesta seção vamos descrever como construir um modelo para o experimento de TOF usando uma equação mestra e também mostraremos como resolver o problema matemático resultante usando cálculo numérico.

Utilizamos uma equação mestra para descrever o experimento de TOF em materiais orgânicos considerando um sistema tridimensional. O transporte eletrônico nestes materiais se dá por ativação térmica entre os estados eletrônicos localizados. Os estados ocupam os nodos de uma rede cúbica e a energia desses estados é tratada como uma variável estocástica distribuída Gaussianamente com média ϵ e variância σ . A energia desses estados eletrônicos depende do tamanho do segmento conjugado e da vizinhança, sendo distribuída em uma faixa em torno de um nível médio de energia, sendo que a variância relaciona-se com a largura dos picos de fotoemissão e é da ordem de 100 meV para materiais orgânicos típicos [59,60]. Cada um dos sítios da rede cúbica modelada encontra-se em um único estado localizado; este estado pode ser pensado como um nível discreto de energia, o nível HOMO ou nível LUMO do material orgânico. As taxas de transição são usualmente escolhidas entre a taxa de *Miller-Abrahams*, que descreve processos de um fônon, e a taxa polarônica, que descreve *hopping* em materiais onde a ligação elétron-fônon é forte [57].

A equação mestra para a ocupação eletrônica do i -ésimo sítio pode ser escrita como:

$$\frac{dP_i}{dt} = \sum_j [W_{ij}P_j(t) - W_{ji}P_i(t)] , \quad (2.36)$$

onde W_{ij} é taxa de transição do sítio j para o sítio i e P_i é a probabilidade de ocupação do sítio i . A primeira soma descreve o aumento da ocupação do sítio i devido às transições de outros sítios para i ; a segunda soma descreve a diminuição da ocupação do sítio i devido às transições para outros sítios da rede.

Como sabemos, as taxas envolvem elementos de matriz que inibem as transições entre estados eletrônicos espacialmente muito distantes, sendo assim, por simplicidade, restringimos o *hopping* somente entre os sítios primeiros-vizinhos.

Na literatura, w_0 é uma taxa intrínseca da ordem de frequência típica de um fônon e λ é o inverso do raio de *Bohr* efetivo dos estados eletrônicos localizados, ou seja, é o parâmetro que representa o decaimento das funções de onda eletrônicas. Deste modo, a taxa de *Miller-Abrahams* tem a forma:

$$W_{ij} = w_0 \exp(-2\lambda R_{ij}) \begin{cases} \exp(-(u_j - u_i)/kT) & u_j > u_i; \\ 1 & u_j < u_i, \end{cases} \quad (2.37)$$

onde R_{ij} é a distância entre os sítios i e j [61]. O campo elétrico entra na definição da energia dos sítios por meio da energia potencial eletrostática, portanto as energias u_i acima contêm uma parte estocástica e uma parte dependente do campo e da distância z_i do sítio ao eletrodo iluminado, $u_i = \epsilon_i - eEz_i$. Usaremos essa forma de taxa no capítulo 4, onde trataremos um sistema no qual a posição dos sítios é aleatória.

No caso de uma rede cúbica de sítios com *hopping* entre primeiros vizinhos, o pré-fator dependente da distância entre os sítios na expressão acima é dispensável e obtemos uma versão simplificada da taxa de *Miller-Abrahams* para o *hopping* do i -ésimo sítio com energia u_i para j -ésimo sítio com energia u_j , a ser utilizada no capítulo 3:

$$W_{i,j} = w_0 \min\{1, \exp[(u_i - u_j)/kT]\} . \quad (2.38)$$

Para obter uma expressão para a mobilidade dos portadores, consideramos uma rede cúbica com o número de sítios na direção y igual ao número de sítios

na direção x e consideramos a direção z como sendo a direção do campo elétrico, conforme pode ser visto na figura 2.7.

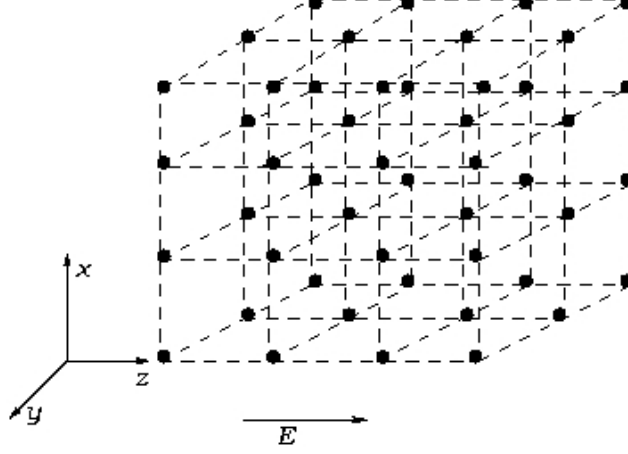


Fig. 2.7: Esquema da rede cúbica com a direção do campo.

Nesta rede de $N = N_x N_y N_z$ sítios assumimos, como condição de contorno, que os eletrodos não injetam portadores para dentro do material, que a taxa de *hopping* de um sítio qualquer situado no primeiro plano para o eletrodo injetor é nula e que a taxa de *hopping* de um sítio qualquer situado no último plano para o eletrodo coletor é contante e igual a w_a . Nas direções perpendiculares ao campo adotamos condição de contorno fixas. A equação diferencial ordinária resultante para o sistema tridimensional é

$$\frac{d\vec{P}}{dt} = \mathbf{M} \cdot \vec{P}(t) , \quad (2.39)$$

onde $\vec{P} = (P_1, P_2, \dots, P_N)$ e \mathbf{M} é uma matriz $N \times N$ que contém as taxas de *hopping*. A solução formal da equação (2.39) é dada por:

$$\vec{P}(t) = \exp[\mathbf{M}t] \vec{P}(0) , \quad (2.40)$$

onde escolhe-se como condição inicial o portador no primeiro plano, no eletrodo injetor. Isso é uma aproximação uma vez que nos sistemas físicos reais os portadores são criados até uma distância α^{-1} do eletrodo iluminado, onde α é o coeficiente de absorção do material.

O tempo de vôo pode ser calculado a partir da expressão da fração das partículas que chegaram ao eletrodo coletor no intervalo $[t, t + dt]$,

$$dP_{j+1} = w_a P_j(t) dt , \quad (2.41)$$

sendo w_a a taxa de transição de um sítio qualquer do último plano para o eletrodo coletor. A fração de elétrons que se movem em direção ao ânodo é dada através de $\kappa = \sum_j \int_0^\infty w_a P_j(t) dt$, sendo que o índice j refere-se a um sítio qualquer pertencente ao último plano. No nosso caso, κ é igual a 1 pois não incluímos o processo de *hopping* do primeiro plano para o eletrodo vizinho.

Deste modo, o tempo médio de trânsito é ($\kappa = 1$):

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty w_a t \left(\sum_j P_j(t) \right) dt , \quad (2.42)$$

o termo $\sum_j w_a P_j dt$ indica a probabilidade da carga ser coletada entre $[t, t + dt]$ e, usando (2.40) na expressão acima, temos:

$$\langle \tau \rangle = \sum_j \left[w_a \int_0^\infty t \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) dt \right]_j . \quad (2.43)$$

Integrando por partes, temos:

$$\langle \tau \rangle = \sum_j \left[t w_a \mathbf{M}^{-1} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) \Big|_0^\infty - \int_0^\infty w_a \mathbf{M}^{-1} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) dt \right]_j . \quad (2.44)$$

Como \mathbf{M} só tem autovalores negativos, isso implica que $\exp\{\mathbf{M}t\} \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \infty$, e garante que o primeiro termo da expressão (2.44) é nulo. Logo o tempo médio de trânsito fica:

$$\langle \tau \rangle = - \sum_j w_a \left[\mathbf{M}^{-2} \exp[\mathbf{M}t] \cdot \vec{P}(0) \Big|_0^\infty \right]_j , \quad (2.45)$$

$$\langle \tau \rangle = \sum_j w_a \left[\mathbf{M}^{-2} \cdot \vec{P}(0) \right]_j . \quad (2.46)$$

Utilizando a condição inicial definida anteriormente, $\vec{P}(0) = (1, 1, 1, \dots, 1, 0, 0, 0, \dots, 0)$, que tem os índices dos sítios pertencentes ao primeiro plano iguais a 1 e os demais iguais a 0, obtemos:

$$\langle \tau \rangle = \sum_{j,i} w_a (\mathbf{M}^{-2})_{j,i} , \quad (2.47)$$

onde j pertence ao último plano e i pertence ao primeiro plano da rede. Desta forma, o tempo médio de trânsito pode ser obtido diretamente através da matriz \mathbf{M}^{-2} . Esse é o resultado central no qual os cálculos dos capítulos 3 e 4 estão baseados.

Para calcular os elementos da matriz \mathbf{M}^{-2} (inverso quadrado da matriz que contém as taxas de *hopping*), sendo que esta é uma matriz esparsa³, usamos uma rotina do pacote SPARSKIT [62]. O método utilizado foi o BCGTAB⁴. Na prática o programa resolve dois sistemas lineares com a matriz \mathbf{M} . No primeiro sistema temos $\mathbf{M} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$, sendo que \mathbf{b} é o vetor $\vec{P}(0)$ com as entradas do primeiro plano iguais a 1. No segundo sistema temos $\mathbf{M} \cdot \mathbf{y} = \mathbf{x}$, tendo o vetor \mathbf{x} sido determinado no primeiro sistema e neste segundo sistema determina-se \mathbf{y} . Assim o tempo médio de trânsito é calculado através da seguinte relação:

$$\langle \tau \rangle = \sum_j y_j , \quad (2.48)$$

onde j é um índice do último plano.

A partir das bases apresentadas no capítulo 3, faremos a aplicação ao sistema com desordem energética correlacionada. Analisaremos, neste caso, qual a dependência da mobilidade com relação a variância energética, o raio de correlação, a temperatura e o campo elétrico. Essa análise será feita para uma rede cúbica simples.

Já no capítulo 4 vamos supor o caso de uma distribuição aleatória e uniforme de sítios em um volume cúbico V , com uma distribuição energética descorrelacionada. Analisaremos qual a dependência da mobilidade com relação a variância energética, a temperatura, o campo elétrico e o raio de *Bohr* efetivo dos estados eletrônicos localizados.

³Matriz esparsa é uma matriz onde a grande maioria de seus elementos são nulos.

⁴*Bi-Conjugate Gradient Stabilized* [63].

3

ENERGIA CORRELACIONADA

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos para o modelo do experimento de tempo de vôo utilizando uma equação mestra. Consideraremos a equação mestra descrita no capítulo 2 e a aplicaremos a dois tipos de sistemas, um com desordem energética correlacionada e o outro com desordem energética descorrelacionada.

A principal motivação desse estudo foi tentar entender melhor a dependência da mobilidade com a exponencial da raiz do campo elétrico; essa dependência é também conhecida como dependência de *Poole-Frenkel* (PF). Os gráficos mostrados na figura 3.1 são resultados experimentais para diferentes compostos orgânicos e a mobilidade foi obtida para diferentes valores de temperatura. É importante observarmos nestes gráficos que a dependência da mobilidade com a exponencial da raiz do campo se estende por uma considerável faixa de campo.

O modelo mais conhecido que descreve o transporte de carga em sistemas orgânicos desordenados é o Modelo de Desordem Gaussiana (GDM¹) [32]. Esse modelo descreve o material orgânico desordenado como um conjunto de estados localizados nos nodos de uma rede cúbica, com as energias distribuídas Gaussianamente com variância σ (desordem diagonal, tipicamente $\sigma = 100$ meV para sistemas orgânicos [59, 60]) e com o parâmetro λ na taxa de *Miller-Abrahams*, ver

¹*Gaussian Disordered Model*

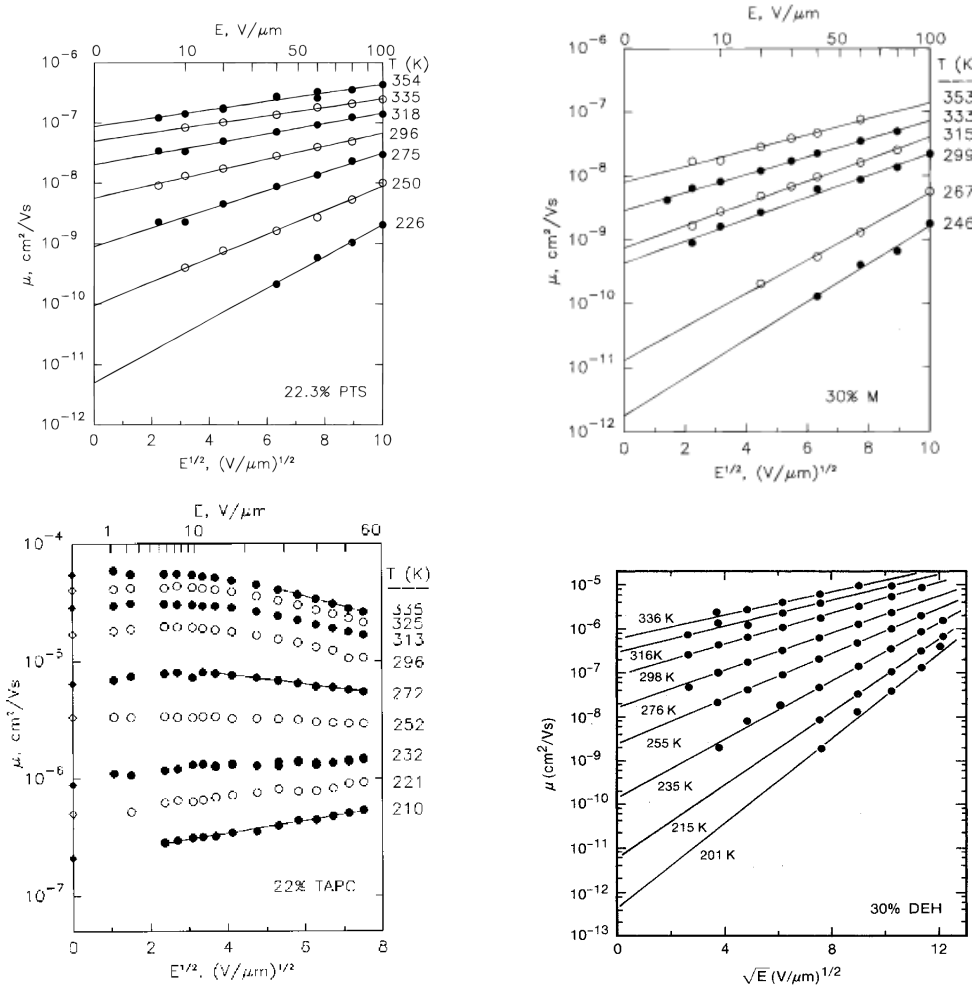


Fig. 3.1: Gráficos experimentais do logaritmo da mobilidade versus raiz do campo elétrico para diferentes valores de temperatura. Estes gráficos foram tirados das referências [20–22] respectivamente.

equação (2.37), também distribuído Gaussianamente (desordem fora da diagonal). O transporte entre os sítios ocorre via *hopping* ativado termicamente. Estudos realizados utilizando o GDM conforme originalmente proposto não conseguiram obter uma dependência de PF em uma faixa de campos apreciável. Em 1995, *Gartstein e Conwell* [23] sugeriram que a inclusão de correlação na distribuição das energias dos sítios, no GDM, aumentava a faixa de campos no qual o comportamento de PF era observado. Seguiram-se a esse trabalho outros propondo mecanismos para explicar a origem da correlação energética. *Gartstein e Conwell* [23] e *Rakhmanova e*

Conwell [24] apontaram que a presença de ordem morfológica de curto alcance em sistemas desordenados pode criar correlação de curto-alcance nas energias dos estados eletrônicos; um argumento semelhante foi usado por *Yu et al* [25]. No contexto do GDM original, a interação dos portadores de carga com dipolos elétricos permanentes presentes no material foi sugerida como a origem da desordem energética (representada no GDM pela variância σ). Em 1996 *Dunlap et al* [26], ver também [64, 65], mostraram que essa mesma interação dá origem também a uma correlação energética que cai com o inverso da distância entre os sítios.

Em nossa análise numérica, os estados eletrônicos ocupam os nodos da rede cúbica de 125.000 sítios, sendo que a rede cúbica possui dimensões de $50 \times 50 \times 50$ e a distância entre os sítios é igual a 1, nesta análise consideramos o caso sem desordem fora da diagonal. A energia dos estados eletrônicos é caracterizada como uma variável estocástica distribuída Gaussianamente com média zero e variância σ . Correlação energética na distribuição das energias dos sítios significa que a energia ϵ de um sítio não é independente da energia dos sítios vizinhos, $\langle \epsilon_i \epsilon_j \rangle \neq \langle \epsilon_i \rangle \langle \epsilon_j \rangle$. Para gerar as energias correlacionadas seguimos o procedimento da Ref. [23]: energias Gaussianas descorrelacionadas foram atribuídas a todos os sítios e uma nova energia foi extraída tomando uma média aritmética das energias dos sítios situados a uma distância ξ de cada sítio, sendo ξ o comprimento de correlação. A correlação energética dos sítios i e j é [66]:

$$\langle \epsilon_i \epsilon_j \rangle = \begin{cases} \sigma^2 \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{R_{ij}}{\xi} \right) + \frac{1}{16} \left(\frac{R_{ij}}{\xi} \right)^3 \right], & R_{ij} < 2\xi, \\ 0, & R_{ij} > 2\xi, \end{cases} \quad (3.1)$$

no limite de $\xi \gg a$, sendo a o parâmetro de rede e R_{ij} é a distância entre os sítios i e j . Utilizamos a taxa de *Miller-Abrahams* (2.37) para montar a matriz \mathbf{M} da equação mestra e extraímos o tempo de vôo conforme descrito anteriormente na seção 2.3, deste modo obtendo a mobilidade para cada valor de campo elétrico aplicado.

A seguir, investigaremos a dependência da mobilidade com o campo aplicado E , a variância σ , o comprimento de correlação ξ e a temperatura T . Nossos resultados

numéricos estão resumidos na figura 3.2. Nesta figura mostramos o logaritmo da mobilidade *versus* a raiz do campo elétrico.

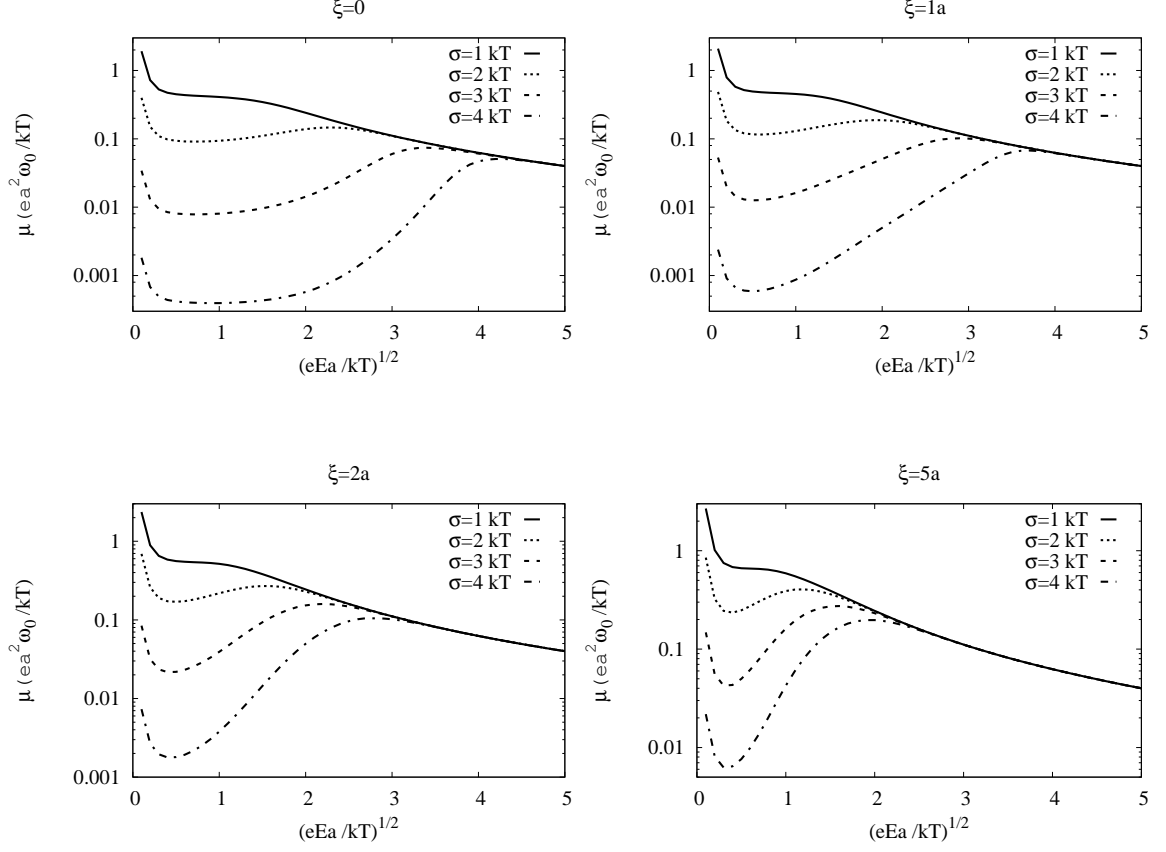


Fig. 3.2: Gráficos do logaritmo da mobilidade *versus* raiz do campo elétrico para diferentes valores de variância σ e do comprimento de correlação ξ .

Na figura 3.2 são apresentados quatro casos, o primeiro deles com energias descorrelacionadas ($\xi = 0$) e os outros três casos mostram energias correlacionadas.

O primeiro fato a ser observado nos quatro gráficos é que a mobilidade diminui com o aumento da variância adimensional σ/kT . Observando os gráficos experimentais mostrados na figura 3.1, podemos ver que nossos resultados estão em acordo qualitativo com aqueles. O decaimento da mobilidade com o aumento de σ/kT na figura 3.2 corresponde ao decaimento da mobilidade com a temperatura na figura 3.1. Para a variância σ tomada igual a 100 meV (valor típico de materiais orgânicos desordenados [59,60]), nossos resultados corresponderiam às seguintes temperaturas:

$\sigma = 1 \text{ kT} \rightarrow T = 1.161 \text{ K}$; $\sigma = 2 \text{ kT} \rightarrow T = 581 \text{ K}$; $\sigma = 3 \text{ kT} \rightarrow T = 387 \text{ K}$ e $\sigma = 4 \text{ kT} \rightarrow T = 290 \text{ K}$.

Um segundo fato a ser observado nos gráficos apresentados na figura 3.2, é que o decréscimo da mobilidade com o aumento do campo, a baixos campos (esse aspecto pode ser melhor observado na figura 3.3), é um fenômeno intrinsecamente tridimensional. Em sistemas unidimensionais, onde a dependência da mobilidade com o campo pode ser obtida analiticamente mesmo na presença de correlação energética [26,67], este efeito não é observado. No contexto do GDM original esse efeito foi observado [30], porém apenas em sistemas com desordem fora da diagonal. No nosso modelo não há desordem fora da diagonal e a razão pela qual pudemos observar o efeito está no fato de que a obtenção do tempo de vôo diretamente da matriz \mathbf{M} , usando a equação (2.47), permite tratar campos arbitrariamente pequenos, enquanto o método de Monte Carlo usado nas Refs. [23, 30, 65] não permite considerar campos pequenos o suficiente para observar que o efeito do decaimento da mobilidade com o campo se manifesta *mesmo na ausência de desordem fora da diagonal*.

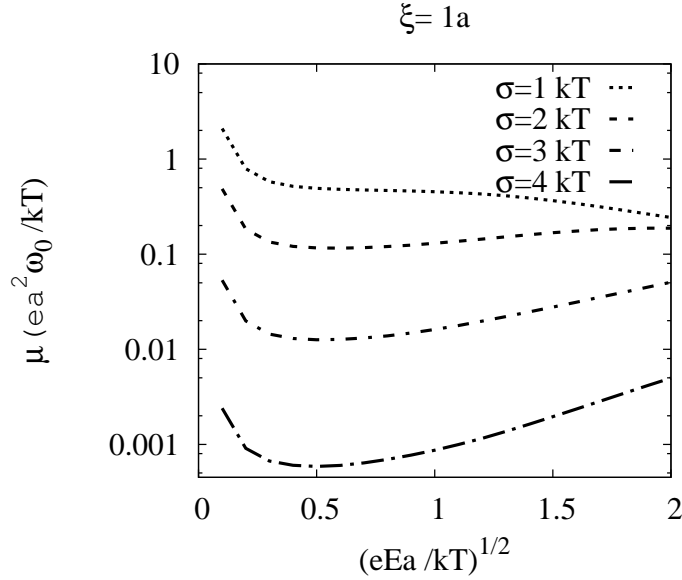


Fig. 3.3: Gráfico do logaritmo da mobilidade versus raiz do campo elétrico para diferentes valores de variância σ , apresentando o decréscimo da mobilidade com o aumento do campo, a baixos campos.

Esse fenômeno de decaimento da mobilidade com o campo a baixos campos já havia sido observado experimentalmente em semicondutores dopados [27,28] e em óxidos de metais de transição amorfos [29], bem como em sólidos moleculares desordenados [30]. *Böttger e Bryksin* [68,69], usando uma aproximação de meio efetivo, explicaram o efeito como uma transição da percolação isotrópica para percolação direcionada, ou seja, a baixos campos, a partícula consegue encontrar vários caminhos diferentes para se deslocar de um eletrodo a outro, produzindo uma grande mobilidade. À medida que o campo vai aumentando, os caminhos que apresentam trechos em que a partícula tem que ir contra a direção do campo acabam sendo mais acessíveis e a mobilidade decai. Esse decaimento dura pouco, pois, continuando a aumentar o campo, os caminhos remanescentes (na direção do campo) são percorridos cada vez mais rapidamente e com isso a mobilidade começa a crescer.

Um terceiro fato a ser observado da figura 3.2 é o comportamento da mobilidade a altos campos, que pode ser melhor observado na figura 3.4.

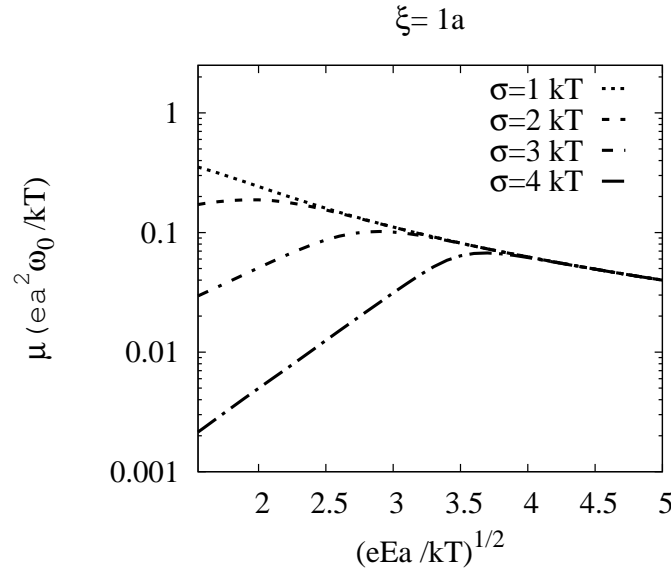


Fig. 3.4: Gráfico do logaritmo da mobilidade versus raiz do campo elétrico para diferentes valores de variância σ , apresentando a inserção da mobilidade na curva $1/E$.

A altos campos a mobilidade tende ao regime $1/E$, independente do valor de σ e do valor de ξ , o que é uma consequência da taxa de *Miller-Abrahams* descrita

na equação (2.38) Quando $eEa/kT > (\sigma/kT)^2$ a desordem energética se torna irrelevante se comparada a queda de energia potencial entre sítios vizinhos, isso faz com que, na direção do campo, todos os sítios tenham energia inferior à do sítio precedente, pela forma da taxa de *hopping* o tempo de trânsito na direção do campo tende a N_z/ω_0 , onde N_z é o número de sítios da rede cúbica na direção do campo. Quando o tempo de trânsito se torna independente do valor de E , a mobilidade tende a $1/E$, veja equação (2.4).

Sobre a influência da correlação na mobilidade, observa-se que quanto maior o comprimento de correlação, maior é a mobilidade (para σ/kT fixo) e que a curva da mobilidade aumenta mais rapidamente com a raiz do campo a campos intermediários. O que foi dito está resumido na figura 3.5 para $\sigma = 4 kT$.

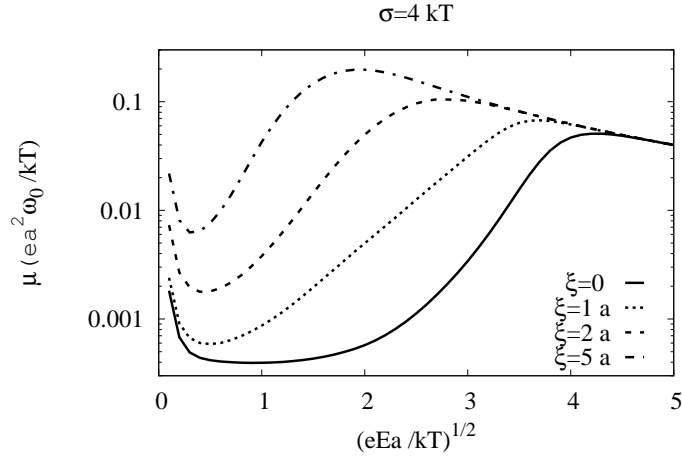


Fig. 3.5: Gráfico do logaritmo da mobilidade com relação a raiz do campo versus a raiz do campo para $\sigma = 4 kT$ com diferentes valores de ξ .

Para investigar a presença ou não da dependência de PF nos resultados da figura 3.2, fizemos um ajuste linear na região de campos intermediários. Esse ajuste foi obtido de gráficos como o da figura 3.6, que mostra $\frac{d \ln(\mu/\mu_0)}{d\sqrt{\Delta}}$ versus $\sqrt{\Delta}$, onde $\Delta = eEa/kT$ e $\mu_0 = ea^2\omega_0/kT$.

Tomando o valor máximo da derivada como sendo o parâmetro γ^2 da de-

²O parâmetro γ é a inclinação das retas nos gráficos experimentais das figuras 3.1 e 3.9.

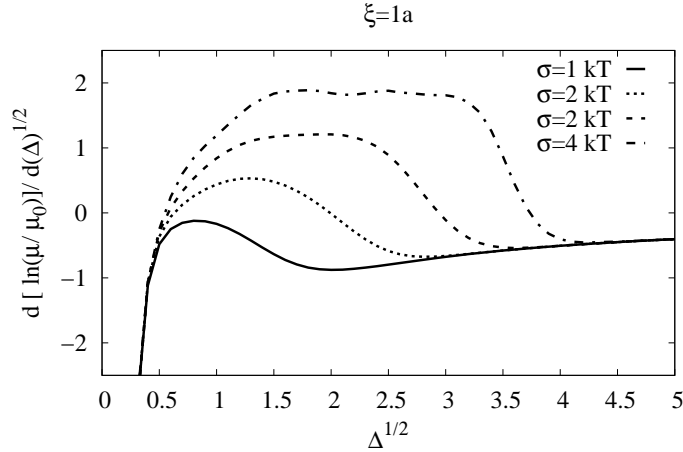


Fig. 3.6: Gráfico da derivada do logaritmo da mobilidade com relação a raiz do campo versus a raiz do campo para $\xi = 1 a$, sendo $\Delta = eEa/kT$ e $\mu_0 = ea^2\omega_0/kT$.

pendência de PF, temos:

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp[\gamma \sqrt{Eea/kT}] . \quad (3.2)$$

Esse procedimento permite também estimar a região de campos onde o comportamento de PF é aproximadamente obtido, bastando para isso observar a faixa de campos onde a derivada do logaritmo da mobilidade é aproximadamente constante. Por exemplo, no caso $\sigma = 4 kT$ da figura 3.6, o comportamento de PF ocorre (aproximadamente) na faixa $1.5 < \sqrt{\Delta} < 3.2$.

O ajuste obtido por esse procedimento está mostrado na figura 3.7. A dependência do parâmetro γ com ξ e com σ/kT está mostrada na figura 3.8.

Verificamos da figura 3.8 que a dependência do coeficiente angular γ com σ/kT muda bruscamente com a presença de correlação. Quando as energias são descorrelacionadas, a dependência de γ é com o quadrado da variância e, quando as energias são correlacionadas, essa dependência torna-se linear.

Em análise ao parâmetro γ , para o caso em que não há presença de correlação, encontramos a mesma dependência quadrática com σ/kT descrita por *Borisenberger et al* [30] e *Bässler* [32]. A expressão por eles obtida é:

$$\mu_{Bors}(\sigma, E, T) \propto \exp \left\{ C [(\sigma/kT)^2 - 2.25] \sqrt{E} \right\} . \quad (3.3)$$

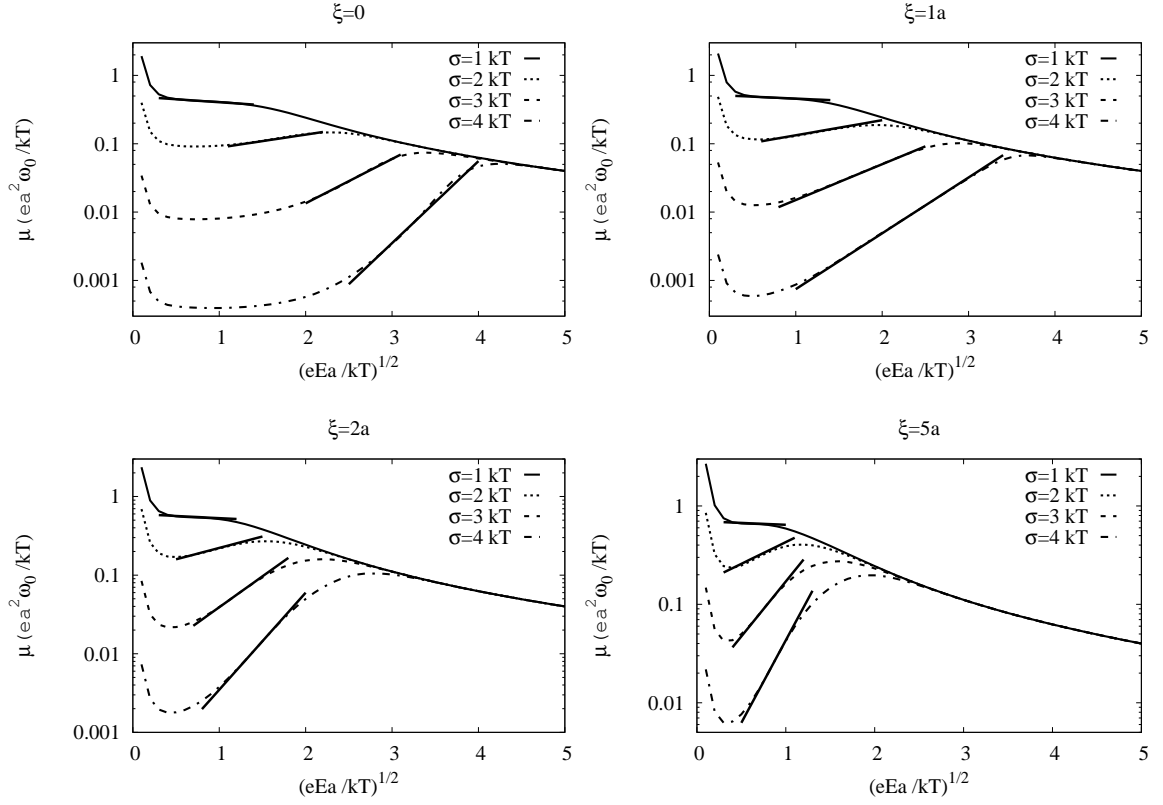


Fig. 3.7: Mesmos gráficos da figura 3.2, identificando um comportamento linear da mobilidade a campos intermediários.

Nesses trabalhos, os autores analisam numericamente um sistema tridimensional descorrelacionado em que $C = 2.9 \times 10^{-4} (\text{cm/V})^{1/2}$ é uma constante, independente da temperatura.

Para o caso em que há presença de correlação, nossos resultados estão de acordo com o determinado por *Freire* [67] analiticamente, onde foi obtida uma dependência linear do fator γ com σ/kT :

$$\mu_{Freire}(\sigma, E, T, \xi) \propto \exp \left[C'(\sigma/kT) \sqrt{eE\xi/kT} \right], \quad (3.4)$$

nesse trabalho, o autor analisa um sistema unidimensional com presença de correlação com decaimento exponencial, em que o fator C' da expressão acima é uma constante adimensional.

A mudança na dependência de γ com σ/kT de quadrática para linear implica que a dependência de γ com a temperatura passa de $T^{-5/2}$, no caso descorrelacionado,

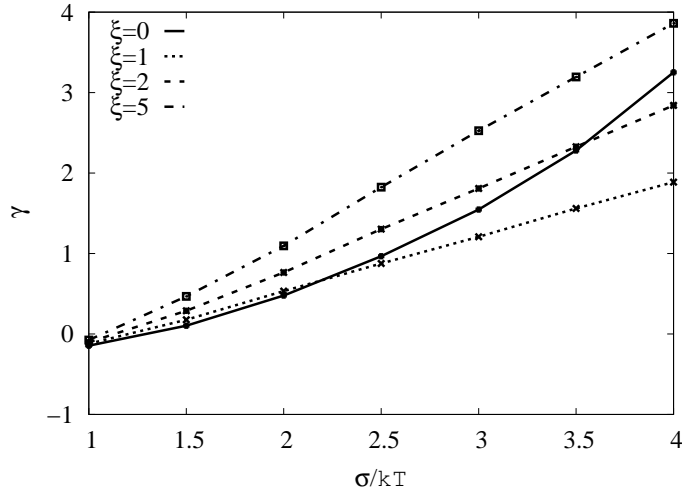


Fig. 3.8: Gráfico do coeficiente angular γ das retas apresentadas na figura 3.7 versus σ/kT para vários valores de ξ .

para $T^{-3/2}$, no caso correlacionado, de acordo com a equação (3.2). Isso sugere um possível teste experimental para identificar a presença de correlação energética em sistemas desordenados. Ambas dependências estão em acordo qualitativo com resultados experimentais que mostram o coeficiente γ diminuindo com o aumento da temperatura. Veja-se, por exemplo, os resultados de *Young et al* [21] mostrados na figura 3.9, nestes gráficos o coeficiente γ é observado através da análise das inclinações das retas.

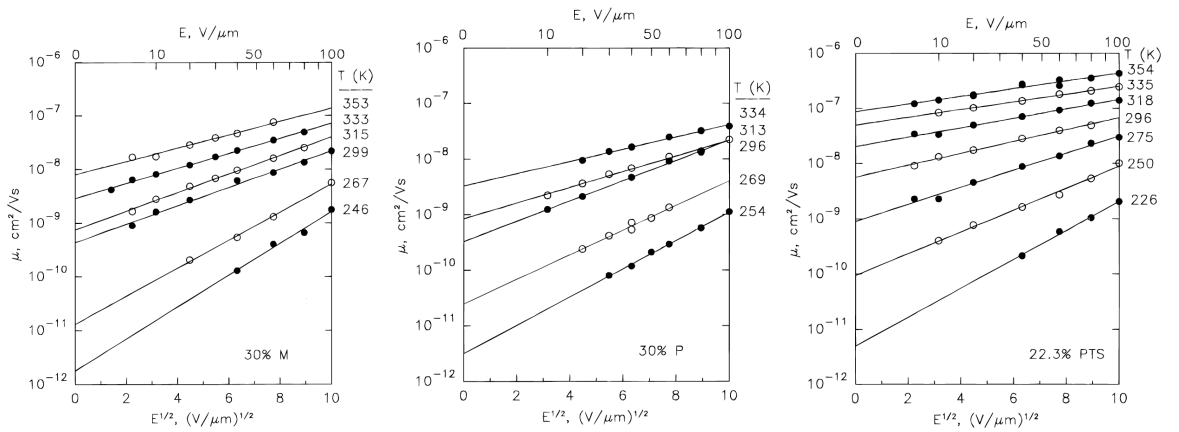


Fig. 3.9: Gráficos experimentais do logaritmo da mobilidade versus raiz do campo elétrico para diferentes valores de temperatura. Estes gráficos foram tirados da referência [21].

Para concluir nossa análise, vamos agora examinar a mobilidade a campos nulos. Neste estudo consideramos apenas o caso da energia descorrelacionada ($\xi = 0$). A extrapolação a campo nulo é mostrada no gráfico à esquerda na figura 3.10.

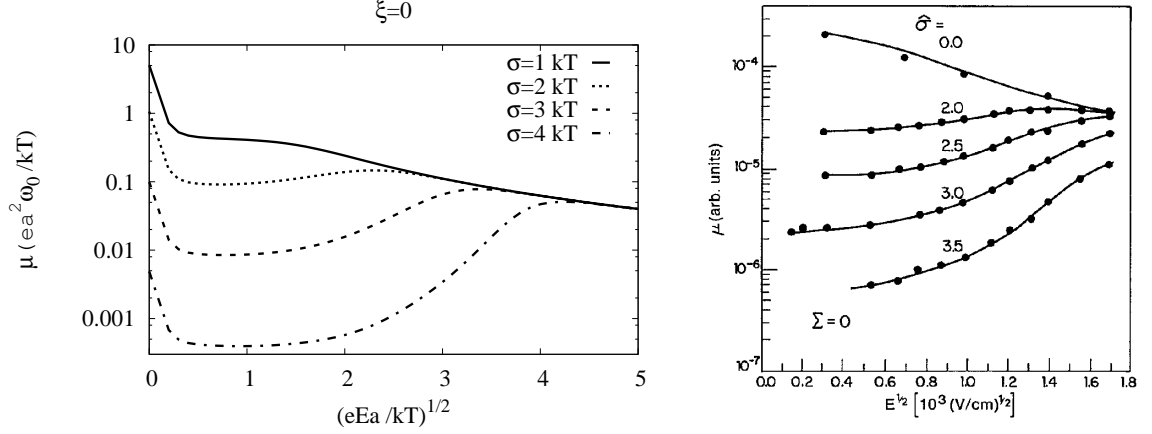


Fig. 3.10: O gráfico da esquerda reproduz o caso $\xi = 0$ da figura 3.2, extrapolado a campo nulo. O gráfico da direita mostra o resultado obtido por Borsenberger *et al* [30] em uma simulação de Monte-Carlo (os pontos são os resultados numéricos, as curvas são um ajuste simples). Ambos os casos correspondem a sistemas com energias descorrelacionadas e sem desordem fora da diagonal.

O primeiro ponto a ser analisado é que nossos resultados cobrem uma faixa de campos muito maior que a de Borsenberger *et al* [30]. Para as simulações esses autores utilizam o método de Monte Carlo. Este método é inviável para tratar campos muito pequenos porque o tempo de simulação é proporcional ao tempo de trânsito da carga através da amostra, que é muito grande a campos baixos.

Em contraste ao analisado por Borsenberger *et al*, o nosso método para obter o tempo de trânsito, baseado na equação (2.47), envolve apenas a inversão da matriz \mathbf{M} da equação mestra e tem um custo computacional independente do valor do campo aplicado.

Além de não capturar o decaimento da mobilidade com o campo, Borsenberger *et al* provavelmente fazem uma extrapolação das curvas para campo zero a partir de curvas incompletas, como mostra a comparação demonstrada na figura 3.10. Com essa extrapolação os autores obtiveram a seguinte expressão para a mobilidade

a campos nulos:

$$\mu_{Bors}(E = 0) \propto \exp \left[-\frac{4}{9}(\sigma/kT)^2 \right] . \quad (3.5)$$

Segundo o resultado por eles obtido utilizando o método de Monte Carlo, a mobilidade a campos nulos tem uma dependência quadrática com σ/kT .

Já para o nosso caso, com a utilização do método da equação mestra, em que encontramos um fator de correção para a expressão (3.5), a mobilidade a campo nulo não depende apenas exponencialmente de um fator quadrático, mas sim de um fator quadrático mais um fator linear da variância. Assim obtivemos:

$$\mu(E = 0) \propto \exp \left\{ -0.39 [(\sigma/kT)^2 + (\sigma/kT)] \right\} . \quad (3.6)$$

Na figura 3.11 mostramos o valor da mobilidade a campo zero para $\xi = 0$ e o ajuste com a expressão (3.6).

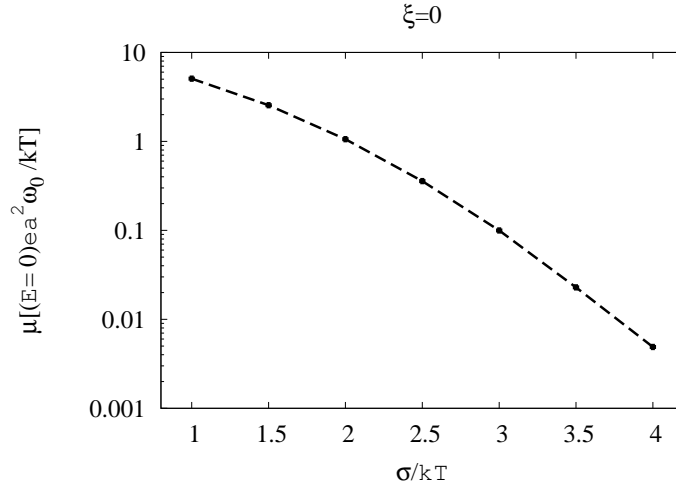


Fig. 3.11: Gráfico da mobilidade a campo zero para $\xi = 0$, e o ajuste com a expressão (3.6).

REDE DESORDENADA

No presente capítulo, apresentaremos os resultados obtidos para o modelo do experimento de tempo de vôo, utilizando uma equação mestra. O modelo será aplicado a um sistema com uma distribuição aleatória e uniforme dos sítios em um volume V , sendo que, para a análise deste sistema, consideraremos a desordem energética como sendo descorrelacionada. A figura 4.1 exemplifica a distribuição aleatória e uniforme dos sítios no volume V .

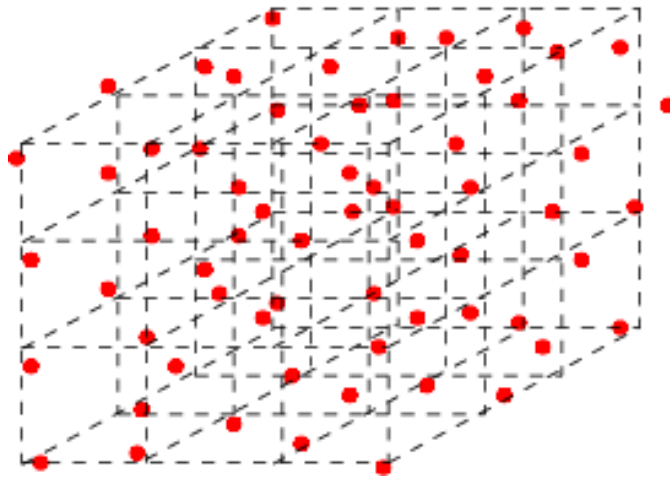


Fig. 4.1: Esquema da desordem posicional dos sítios em um volume V .

Nossa intenção é observar o efeito da desordem posicional na dependência da mobilidade com o campo aplicado. Iremos comparar os resultados obtidos com o sistema da rede cúbica simples com desordem energética descorrelacionada, visto no capítulo 3.

Em nossa análise numérica 125.000 sítios, representando os estados eletrônicos localizados, foram aleatória e uniformemente distribuídos em um volume cúbico de dimensão $50 \times 50 \times 50$, de tal forma que a distância média entre os sítios fosse igual a 1 como na rede cúbica tratada no capítulo 3.

Após gerar as posições dos sítios, o primeiro passo foi verificar quais sítios estariam conectados a cada sítio. Por conveniência numérica, limitamos o número de vizinhos de cada sítio considerando como conectados a um dado sítio apenas os sítios localizados no interior de uma esfera de raio R centrada nesse sítio. O valor desse raio de busca R foi escolhido de modo a que $\exp(-R\lambda) > 0,001$, sendo λ o parâmetro que representa o inverso do raio de *Bohr* efetivo dos estados eletrônicos localizados. O esquema da análise do raio de busca dos sítios vizinhos está exemplificado na figura 4.2.

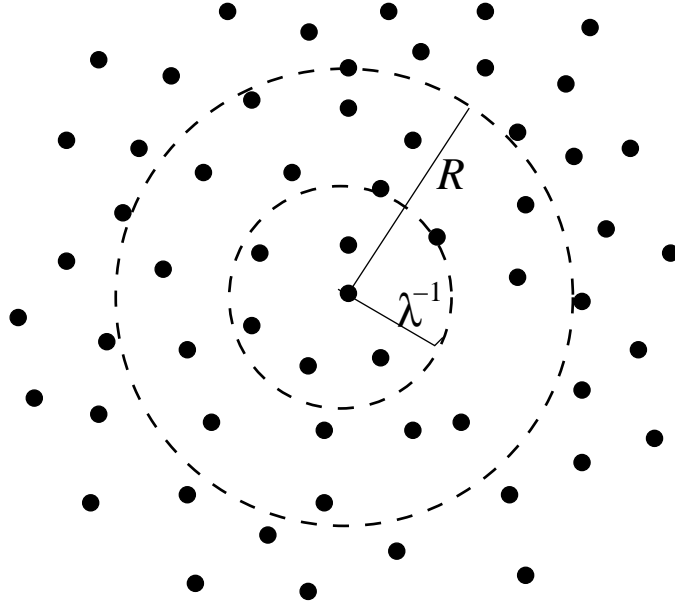


Fig. 4.2: Esquema da análise dos sítios vizinhos a um dado sítio, mostrando o raio de *Bohr* efetivo λ^{-1} e o raio de busca R .

A energia desses estados é caracterizada como uma variável estocástica distribuída Gaussianamente com média zero e variância σ e as energias de sítios diferentes são descorrelacionadas.

Utilizamos o modelo de *Miller-Abrahams* para descrever a taxa de *hopping* do i -ésimo sítio com energia u_i para o j -ésimo sítio com energia u_j , exatamente como no capítulo anterior, apenas com a adição de um fator dependente da separação espacial entre os sítios, que pretende representar a sobreposição das funções de onda dos sítios i e j

$$W_{i,j} = w_0 \min\{1, \exp[(u_i - u_j)/kT]\} \cdot \exp(-d_{ij}\lambda), \quad (4.1)$$

sendo que w_0 é uma taxa intrínseca da ordem de frequência típica de um fônon, d_{ij} é a distância entre os sítios.

A seguir, investigaremos, a dependência da mobilidade com o campo aplicado E , a variância σ , a temperatura T e o inverso do raio de *Bohr* efetivo λ . Nossos resultados numéricos estão resumidos na figura 4.3, nesta figura mostramos o logaritmo da mobilidade *versus* a raiz do campo elétrico para diferentes valores de σ/kT e de λ . Para obter estes resultados, trabalhamos com uma única realização de desordem posicional. Portanto, cada valor de λ apresentado nesta figura corresponde a um conjunto específico de posições dos sítios. Como indicado na figura, para $\lambda = 2$ o valor do raio de busca foi escolhido igual a 3,45, para $\lambda = 4$ usamos $R = 2$ e para $\lambda = 6$ usamos $R = 1,6$.

O primeiro fato a ser observado dos gráficos apresentados na figura 4.3 é que mesmo na presença de desordem posicional alguns aspectos observados no capítulo 3 são conservados: (i) a mobilidade diminui com o aumento da variância adimensional σ/kT e (ii) a mobilidade decresce com o aumento do campo a baixos campos.

Um segundo fato a ser observado nos gráficos apresentados na figura 4.3 é que quanto maior o valor de λ utilizado, menor a mobilidade; isso se deve o fato de que o número de sítios com os quais um dado sítio tem uma taxa de *hopping* significativa diminui com o aumento de λ .

Quanto ao comportamento da mobilidade a altos campos, vemos na figura

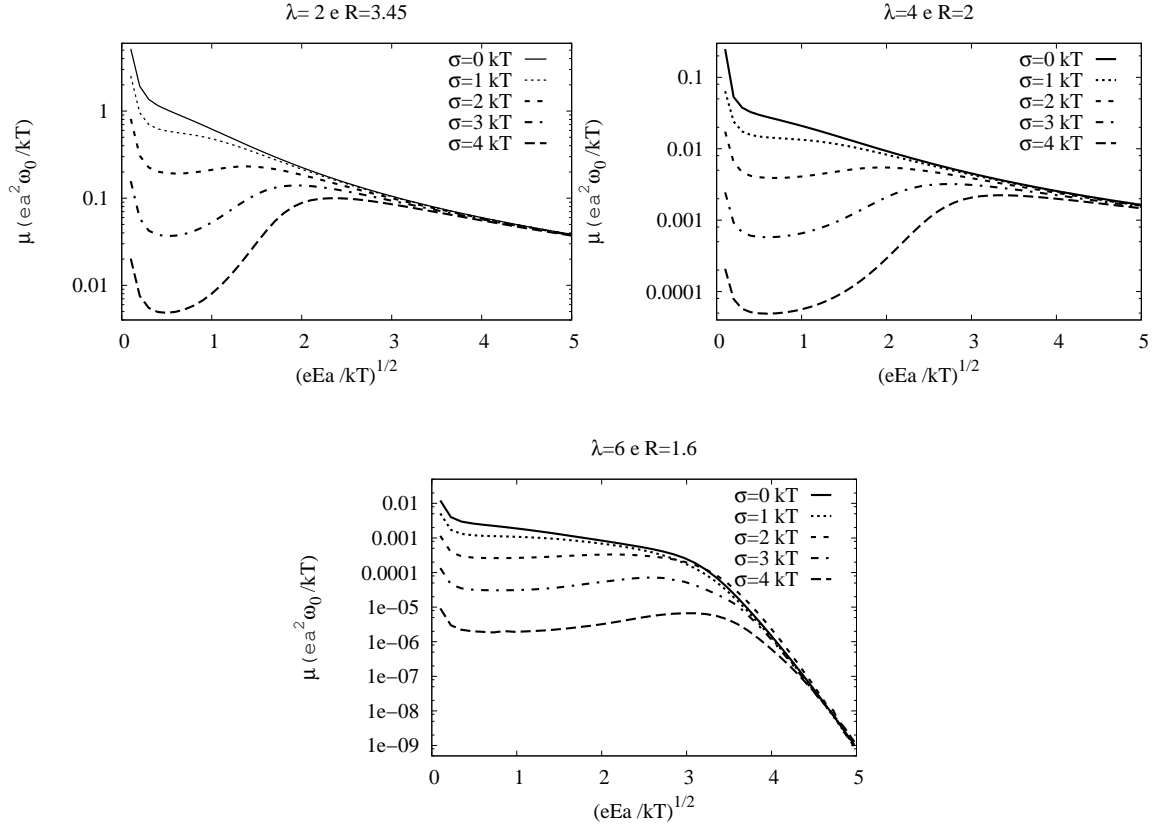


Fig. 4.3: Gráficos do logaritmo da mobilidade *versus* raiz do campo elétrico para diferentes valores de σ/kT e λ .

4.3 que, para λ igual a 2 e 4, a mobilidade é proporcional a $1/E$ a altos campos, independente do valor da variância σ/kT , como visto no caso da rede cúbica. No entanto, podemos ver nesta figura que o regime assintótico é atingido a campos menores para valores menores de λ . Isso é melhor observado na figura 4.4, em que apresentamos o logaritmo da mobilidade *versus* a raiz do campo elétrico para $\sigma = 4 kT$ para esses dois valores de λ ($\lambda = 2$ e 4) juntamente com a mobilidade obtida para o caso descorrelacionado na rede cúbica sem desordem na posição. Para serem comparadas as duas curvas, em análise ($\lambda = 2$ e 4), correspondentes à rede desordenada foram renormalizadas para terem a mobilidade em $\sqrt{\Delta} = \sqrt{e E a / kT} = 5$ igual a $1/25$. Apresentamos também a curva $1/\Delta$ que é o regime assintótico no caso da rede cúbica.

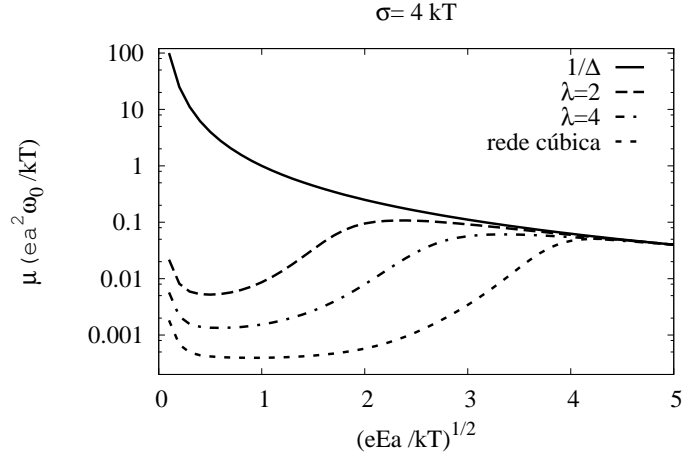


Fig. 4.4: Gráficos do logaritmo da mobilidade versus raiz do campo elétrico para $\sigma = 4 \text{ kT}$ com diferentes valores de λ apresentados juntamente com a mobilidade obtida para o caso descorrelacionado na rede cúbica e com a curva $1/\Delta$.

Já para $\lambda = 6$ vemos um comportamento a altos campos na figura 4.3 marcadamente diferente. Atribuímos isso ao fato de que o pequeno valor de λ^{-1} faz com que cada sítio tenha uma taxa de *hopping* apreciável apenas com alguns poucos vizinhos próximos. Isso estabelece um conjunto pouco denso de caminhos percolativos na amostra, conforme ilustrado na figura 4.5, que não necessariamente estão orientados ao longo da direção do campo. Com o aumento do valor de E o tempo de trânsito ao longo desses caminhos torna-se muito grande, pois o portador tem que executar alguns *hoppings* contra o campo. Esse tipo de situação não é encontrada para valores maiores de λ^{-1} , pois nesse caso a rede de caminhos percolativos é muito mais densa e entrelaçada e o portador acaba sempre encontrando um caminho ao longo da direção do campo¹, onde sempre existe um *hopping* possível na direção do campo.

A existência desses caminhos percolativos também ajuda a explicar a grande

¹No entanto esses caminhos são mais longos e em menor número que os encontrados na rede cúbica e isso explica o fato de que a mobilidade (para $\lambda = 2$ e 4) tender a $1/E$, a altos campos, porém com um pré-fator multiplicativo menor do que 1.

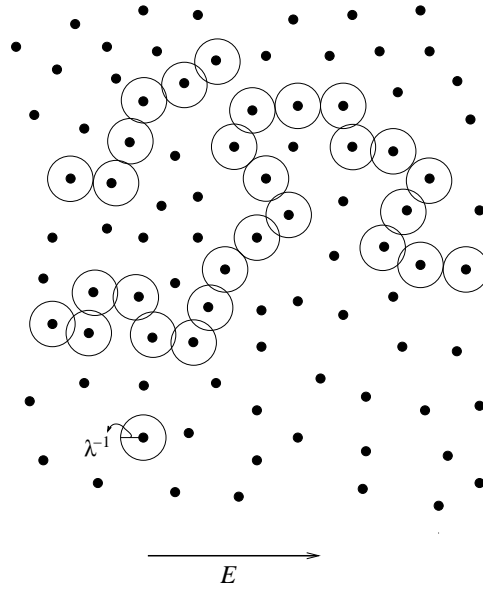


Fig. 4.5: Representação dos caminhos percolativos quando λ^{-1} é pequeno.

dependência das curvas de mobilidade com a realização da desordem energética,² como pode ser visto na figura 4.6.

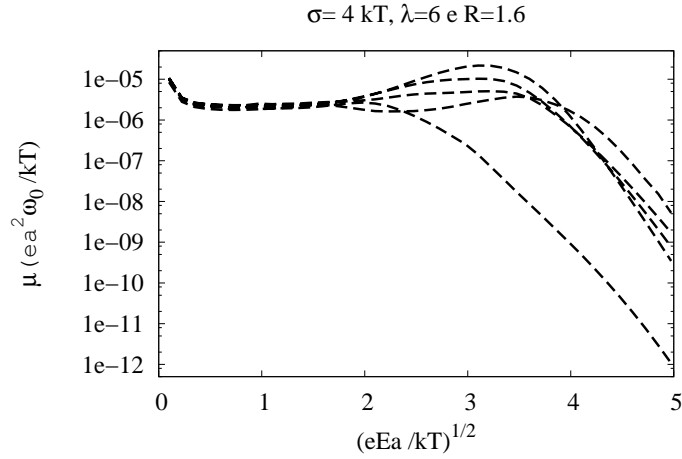


Fig. 4.6: Gráfico do logaritmo da mobilidade versus raiz do campo elétrico com $\sigma = 4 \text{ kT}$ para diferentes realização da desordem energética.

Para investigar a presença ou não da dependência de PF nos resultados apresentados na figura 4.3, fizemos um ajuste linear na região de campos intermediários,

²As curvas da figura 4.3 são médias de várias realizações da desordem energética.

utilizando o mesmo procedimento que foi realizado no capítulo 3. Esse ajuste foi obtido de curvas como as apresentadas na figura 3.6, que mostra $\frac{d\ln(\mu/\mu_0)}{d\sqrt{\Delta}}$ versus $\sqrt{\Delta}$, onde $\mu_0 = ea^2\omega_0/kT$, tomando o valor máximo da derivada como sendo o parâmetro γ da dependência de PF, o mesmo γ apresentado na equação (3.2) e reapresentada aqui:

$$\mu(E, T) = \mu_0 \exp[\gamma \sqrt{Eea/kT}] .$$

Esse procedimento permite também estimar a região de campos onde o comportamento de PF é aproximadamente obtido, bastando para isso observar a faixa de campos onde a derivada do logaritmo da mobilidade é aproximadamente constante. O ajuste obtido por esse procedimento está mostrado na figura 4.7.

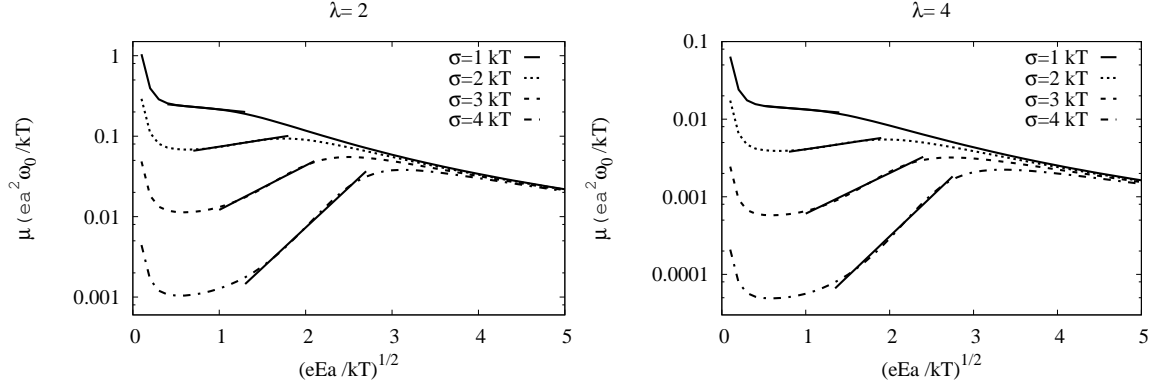


Fig. 4.7: Mesmos gráficos de $\lambda = 2$ e 4 apresentados na figura 4.3, identificando um comportamento linear da mobilidade a campos intermediários.

A dependência de γ com σ/kT para $\lambda = 4$ está mostrada na figura 4.8. Nesta figura apresentamos apenas o caso de $\lambda = 4$, pois a dependência de γ com σ/kT para $\lambda = 2$ é similar.

Verificamos da figura 4.8 que a dependência do parâmetro γ com σ/kT apresenta a mesma dependência observada no caso em que as energias são descorrelacionadas na rede cúbica, ou seja, a dependência de γ é com o quadrado da variância. Isso indica que a dependência linear de γ com σ/kT não pode ser obtida com desordem posicional apenas, a presença de correlação energética é essencial.

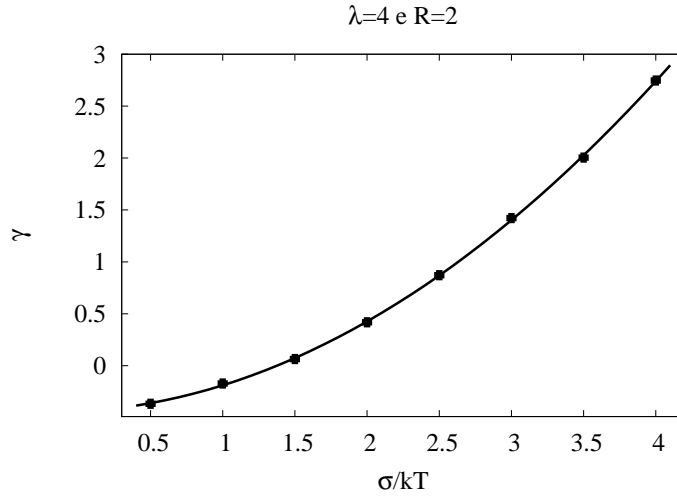


Fig. 4.8: Gráfico do coeficiente angular γ das retas apresentadas na figura 4.7 versus σ/kT para $\lambda = 4$, identificado pelos pontos, a linha representa o ajuste quadrático.

Quanto a dependência de PF, vemos na figura 4.7 que a presença de desordem posicional não estende a faixa de campos onde o comportamento é observado em relação à rede cúbica sem correlação energética. Isso parece indicar que a correlação energética é o fator determinante para obter a dependência de PF como já havia sido indicado nas Refs. [23, 55].

CONCLUSÃO

Neste trabalho foi apresentado um estudo numérico baseado em uma equação mestra para modelar o transporte de portadores de carga em materiais orgânicos desordenados. Analisamos dois tipos de sistemas, um deles com sítios em uma rede cúbica simples e outro com sítios distribuídos de forma aleatória e uniforme em um volume cúbico; para o primeiro deles analisamos casos de distribuição energética correlacionada e distribuição energética descorrelacionada, já para o segundo sistema analisamos apenas o caso de uma distribuição energética descorrelacionada. Em ambos sistemas, o nosso modelo combinado ao método de obtenção da mobilidade por inversão da matriz das taxas de *hopping*, descreveu de forma satisfatória a dependência da mobilidade com o campo elétrico a baixos campos. Cabe notar que o método de Monte Carlo, normalmente utilizado para se obter a mobilidade no modelo de desordem Gaussiana, encontra dificuldades para descrever o comportamento da mobilidade a baixos campos. No caso da rede cúbica, outro ponto a ser destacado é a mudança na dependência da mobilidade com a variância energética σ decorrente da presença de correlação energética. O fator γ da dependência de *Poole-Frenkel* (PF), $\mu \propto e^{\gamma\sqrt{E}}$, muda bruscamente de quadrático para linear quando passamos do caso descorrelacionado para o caso correlacionado. E ainda na rede cúbica, observamos que o parâmetro γ cresce com o raio de correlação energética ξ e, como consequência, a presença de correlação de curto alcance aumenta a faixa de campo

onde o comportamento de PF é observado. Vimos também que a distribuição dos sítios de forma aleatória e uniforme em um volume V não afeta de forma significativa o comportamento da mobilidade comparado com a rede cúbica. Os seguintes efeitos são mantidos mesmo na presença de desordem posicional: (i) a mobilidade diminui com o aumento da variância adimensional σ/kT e (ii) a mobilidade decresce com o aumento do campo a baixos campos. A dependência de γ com a variância energética a campos intermediários é quadrática, como o encontrado na rede cúbica na ausência de correlação energética. Isso indica que entre a correlação energética e a desordem posicional, a primeira é o fator determinante na obtenção da dependência de PF.

TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho teve como objetivo principal estudar o transporte de portadores de carga em materiais orgânicos, utilizando o modelo de uma equação mestra. Aplicamos esse modelo à sítios em uma rede cúbica simples e à sítios com posições desordenadas em um volume V . Dois pontos fracos do modelo são: o uso da taxa de Miller-Abrahams e a suposição de que os portadores são criados na vizinhança imediata do eletrodo iluminado. A taxa de Miller-Abrahams pressupõe um acoplamento fraco entre elétrons e vibrações moleculares, fisicamente é razoável supor que a taxa de Marcus ou polarônica [18], que pressupõe um acoplamento forte entre elétrons e vibrações, descreva sistemas orgânicos mais corretamente. Supor que na experiência de TOF, os portadores são criados no primeiro plano é uma aproximação uma vez que nos sistemas físicos reais os portadores são criados até uma distância α^{-1} do eletrodo iluminado, onde α é o coeficiente de absorção do material. Outros aspectos, além dos apresentados neste trabalho, podem ser pesquisados usando este modelo, dando assim continuidade a esse trabalho. Podemos citar aqui algumas sugestões:

- Investigar o que muda em nossos resultados ao utilizar a taxa de *hopping* polarônica.

- Introduzir o coeficiente de absorção do material e supor, na condição inicial da equação mestra, que portadores são criados até uma distância α^{-1} do eletrodo iluminado.
- Analisar a dependência do parâmetro γ com o raio de correlação ξ .
- Introduzir a desordem energética correlacionada no caso dos sítios distribuídos de forma aleatória e uniforme em um volume V .
- Investigar o caso de desordem posicional utilizando valores de distância média entre sítios e raio de *Bohr* efetivo dos estados eletrônicos mais próximos de sistemas reais.
- Investigar se a previsão sobre a dependência de γ com a temperatura no caso das energias correlacionadas foi observado experimentalmente.
- Calcular analiticamente a dependência da mobilidade com o campo aplicado, o raio de correlação, a variância energética e a temperatura utilizando a aproximação do meio efetivo e comparar com os nossos resultados numéricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Doi. *Introduction to Polymer Physics*. Oxford Science Publications, (1997).
- [2] H. Meier. *Organic Semiconductors: Dark and photoconductivity of organic solids*. Monographs in modern chemistry - vol.2, (1974).
- [3] *Organic semiconductors world*. Retirado em maio, (2006).
<http://www.orgworld.de/>.
- [4] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park Jr, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, and A.G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [5] C.W. Tang and S.A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 913 (1987).
- [6] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N.Marks, K.Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539 (1990).
- [7] P.K.H. Ho, J.S. Kim, H. Becker J.H. Burroughes, S.F.Y. Li, T.M. Brown, F. Cacialli, and R.H. Friend. Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature* **404**, 481 (2000).
- [8] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, and W.R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature* **397**, 121 (2000).

- [9] G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, Z. Xu, and F. Garnier. A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl. *Solid State Commun.* **72**, 381 (1989).
- [10] F. Garnier, R. Hajlaoui, R. Yassar, and P. Srivastava. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science* **265**, 1684 (1994).
- [11] C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater.* **14**, 99 (2002).
- [12] J.J.M. Halls, C.A. Walsh, N.C. Greenham, E.A. Marseglia, R.H. Friend, S.C. Moratti, and A.B. Holmes. Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. *Nature* **376**, 498 (1995).
- [13] G. Yu, K. Pakbaz, and A.J. Heeger. Semiconducting polymer diodes: large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3422 (1994).
- [14] M. Granström, K. Petritsch, A.C. Arias, A. Lux, M.R. Andersson, and R.H. Friend. Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature* **395**, 257 (1998).
- [15] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, and J.C. Hummelen. 2.5 percent efficient organic plastic solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 841 (2001).
- [16] N. Tessler, G.J. Denton, and R.H. Friend. Lasing from conjugated-polymer microcavities. *Nature* **382**, 695 (1996).
- [17] F. Hide, M.A. Díaz-García, B.J. Schwartz, M.R. Andersson, Q. Pei, and A.J. Heeger. Semiconducting polymers: a new class of solid-state laser materials. *Science* **273**, 1833 (1996).
- [18] H. Böttger and V.V. Bryksin. *Hopping Conduction in Solids*. Akademie - Verlag Berlin, (1985).

- [19] S.V. Novikov. Charge-carrier transport in disordered polymers. *J. Polym. Sci.* **41**, 2584 (2003).
- [20] R.H. Young. Effects of geometrical disorder on hole transport in molecularly doped polymers. *J. Chem. Phys.* **103**, 6749 (1995).
- [21] R.H. Young, T.M. Kung, J.A. Sinicropi, N.G. Rule, J.J. Fitzgerald, J.E. Eilers, C.H. Chen, and N.W.Boaz. Effects group and net dipole moments on electron transport in molecularly doped polymers. *J. Phys. Chem.* **100**, 17923 (1996).
- [22] J.X. Mack, L.B. Schein, and A. Peled. Hole mobilities in hydrazone-polycarbonate dispersions. *Phys. Rev. B* **39**, 7500 (1989).
- [23] Y.N. Gartstein and E.M. Conwell. High-field hopping mobility in molecular-systems with spatially correlated energetic disorder. *Chem. Phys. Lett.* **245**, 351 (1995).
- [24] S.V. Rakhmanova and E.M. Conwell. Electric-field dependence of mobility in conjugated polymer films. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3822 (2000).
- [25] Z.G. Yu, D.L. Smith, A. Saxena, R.L. Martin, and A.R. Bishop. Molecular geometry fluctuation model for the mobility of conjugated polymers. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 721 (2000).
- [26] D.H. Dunlap, P.E. Parris, and V.M. Kenkre. Charge-dipole model for the universal field dependence of mobilities in molecularly doped polymers. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 542 (1996).
- [27] D. Redfield. Transport properties of electrons in energy-band tails. *Adv. Phys.* **24**, 463 (1975).
- [28] A.G. Zabrodskii and I.G. Shilmak. Non-ohmic impurity conductivity of lightly doped germanium. *Sov. Phys. Semicond.* **11**, 430 (1977).
- [29] V.V. Bryksin, M.N Dyakonov, and S.D. Khanin. Hopping transport in noncrystalline tantalum oxide. *Fiz. Tverd. Tela* **22**, 1403 (1980).

- [30] P.M. Borsenberger, L. Pautmeier, and H. Bässler. Charge transport in disordered molecular solids. *J. Chem. Phys.* **94**, 5447 (1991).
- [31] A. Miller and E. Abrahams. Impurity conduction at low concentrations. *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [32] H. Bässler. Charge transport in disordered organic photoconductors: A monte carlo simulation study. *Phys. Stat. Sol. B* **175**, 15 (1993).
- [33] B.I. Shklovskii and A.L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*. Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 1984.
- [34] S.R. Broadbent and J.M Hammersley. Percolation processes. i. crystals and mazes. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **53**, 629 (1957).
- [35] J.M. Ziman. The localization of electrons in ordered and disordered systems i. percolation of classical particles. *J. Phys. C* **1**, 1532 (1968).
- [36] V. Ambegaokar, B.I. Halperin, and J.S. Langer. Hopping conductivity in disordered systems. *Phys. Rev. B* **4**, 2612 (1971).
- [37] B.I. Shklovskii and A. Efros. Impurity band and conductivity of semiconductors. *Sov. Phys. JETP* **33**, 468 (1971).
- [38] M. Pollak. A percolation treatment of dc hopping conduction. *J. Non-Cryst Sol.* **11**, 1 (1972).
- [39] D.A.G. Bruggeman. The calculation of various physical constants of heterogeneous substances. i. the dielectric constants and conductivities of mixtures composed of isotropic substances. *Annalen Phys.* **24**, 636 (1935).
- [40] S. Kirkpatrick. Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 574 (1973).
- [41] S. Kirkpatrick. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).

- [42] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley-VHC, 2004. Pages 282-283.
- [43] J.C. Scott, L. Th. Pautmeier, and L.B. Schein. Mean mobilities of charge carriers in disordered media. *Phys. Rev. B* **46**, 8603 (1992).
- [44] H. Scher, M.F. Shlesinger, and J.T. Bendler. Time-scale invariance in transport and relaxation. *Phys. Today* **44**, 26 (1991).
- [45] E. Lebedev, Th. Dittrich, V. Petrova-Koch, S. Karg, and W. Brütting. Charge carrier mobility in poly(p-phenylenevinylene) studied by the time-of-flight technique. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2686 (1997).
- [46] L.B. Schein. Comparison of charge transport models in molecularly doped polymers. *Phil. Mag. B* **65**, 795 (1992).
- [47] P.M. Borsenberger. Hole transport in mixtures of 1,1-bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexane and bisphenol-a-polycarbonate. *J. Appl. Phys.* **68**, 5682 (1990).
- [48] H.C.F. Martens, J.N. Huiberts, and P.W.M. Blom. Simultaneous measurements of electron and hole mobilities in polymer light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1852 (2000).
- [49] A. Peled and L.B. Schein. Hole mobilities that decrease with increasing electric fields in a molecularly doped polymer. *Chem. Phys. Lett.* **153**, 422 (1988).
- [50] D.M. Pai. Transient photoconductivity in poly(n-vinylcarbazole). *J. Chem. Phys.* **52**, 2285 (1970).
- [51] K. Koughia, Z. Shakoor, S.O. Kasap, and J.M. Marshall. Density of localized states in a-se from electron time-of-flight photocurrent measurements. *J. Appl. Phys.* **97**, 033706 (2005).
- [52] C.E. Nebel, R.A. Street, N.M. Johnson, and J. Kocka. High-electric-field transport in a-si:h. i. transient photoconductivity. *Phys. Rev. B* **46**, 6789 (1992).

- [53] M. Brinza, E.V. Emelianova, and G.J. Adriaenssens. Nonexponential distributions of tail states in hydrogenated amorphous silicon. *Phys. Rev. B* **71**, 115209 (2005).
- [54] J.M. Marshall. Carrier diffusion in amorphous semiconductors. *Rep. Prog. Phys.* **46**, 1235 (1983).
- [55] A. Mathy, K. Ueberhofen, R. Schenk, H. Gregorius, R. Garay, K. Müllen, and C. Bubeck. Third-harmonic-generation spectroscopy of poly(p-phenylenevinylene): A comparison with oligomers and scaling laws for conjugated polymers. *Phys. Rev. B* **53**, 4367 (1996).
- [56] R. Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- [57] J.A. Freire and M.G.E. da Luz. The time-of-flight signal in a gaussian disordered chain. *J. Chem. Phys.* **119**, 2348 (2003).
- [58] N.G. Van Kampen. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier Science Publishers B.V, 1992. Pages 96-98.
- [59] C. Tanase, E.J. Meijer, P.W.M. Blom, and D.M. de Leeuw. Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 216601 (2003).
- [60] H.C.F. Martens, P.W.M. Blom, and H.F.M. Schoo. Comparative study of hole transport in poly(p-phenylene vinylene) derivatives. *Phys. Rev. B* **61**, 7489 (2000).
- [61] M. Abkowitz, H. Bässler, and M. Stolka. Common features in the transport behaviour of diverse glassy solids: exploring the role of disorder. *Phil. Mag. B* **63**, 201 (1991).
- [62] Y. Saad. *Software and documentation*. University of Minnsota, 1988. <http://www.cs.umn.edu/saad/software/SPARSKIT/sparskit.html>.

- [63] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1992. <http://www.nr.com/>.
- [64] P.E. Parris, V.M. Kenkre, and D.H. Dunlap. Nature of charge carriers in disordered molecular solids: Are polarons compatible with observations? *Phys. Rev. Lett.* **87**, 126601 (2001).
- [65] S.V. Novikov, D.H. Dunlap, V.M. Kenkre, P.E. Parris, and A.V. Vannikov. Essential role of correlations in governing charge transport in disordered organic materials. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4472 (1998).
- [66] J.A. Freire and G. Voss. Master equation approach to charge injection and transport in organic insulators. *J. Chem. Phys.* **122**, 124705 (2005).
- [67] J.A. Freire. Field dependence of the mobility in organic insulators with a generic gaussian correlation between the site energies. *Phys. Rev. B* **72**, 125112 (2005).
- [68] H. Böttger and V.V. Bryksin. Effective medium theory for the hopping conductivity in high electrical fields. *Phys. Stat. Sol. B* **96**, 219 (1979).
- [69] H. Böttger and V.V. Bryksin. Investigation of non-ohmic hopping conduction by methods of percolation theory. *Phil. Mag. B* **42**, 297 (1980).